

lažu nuklearnom tehnologijom i proizvode plutonijum pohranjuju veće količine čistog plutonijuma s namerom da ga upotrebe kasnije, kad se brzi oplodni reaktori još više usavrše i kad se plutonijum u njima bude mogao bolje iskoristiti.

LIT.: J. M. Cleveland, *The Chemistry of Plutonium*. Gordon and Breach, New York 1969. — K. W. Bagnall, *The Actinide Elements*. Elsevier Publishing Co., Amsterdam 1972. — C. Keller, *The Chemistry of the Transuranium Elements*. Verlag Chemie, Weinheim 1972. — Plutonium Recycling in Thermal Power Reactors. IAEA, Vienna 1972. — M. Taube, *Plutonium*. Verlag Chemie, Weinheim 1974. — D. Popović, *Nuklearna energija*. Naučna knjiga, Beograd 1978. — International Nuclear Fuel Cycle Evaluation. Vol. 4. Reprocessing, Plutonium Handling, Recycle. IAEA, Vienna 1980.

A. Ruvarac

PODMAZIVANJE I MAZIVA, postupci i sredstva za smanjivanje trenja među površinama koje se dodiruju i u međusobnom su relativnom gibanju. Osim sredstava za podmazivanje mazivima se naziva i niz srodnih proizvoda. Tako su npr. mazivima srodna sredstva za prijenos topline i snage, izolacijska i dielektrična ulja, procesna ulja za dobivanje gumenih proizvoda, tiskarskih boja, kozmetičkih i farmaceutskih proizvoda, te pomoćnih sredstava za tekstilnu industriju.

Tragovi su maziva na osnovi životinjske masti i vapnenca nađeni na ležajima kotača vozila iz XIV st. Tako su npr. Egipćani (oko 1400. god.) za podmazivanje osovin kola upotrebljavali kao mazivo smjesu maslinova ulja i vapna. Masti i masna ulja (v. *Masti i ulja*, TE 7, str. 665), najviše maslinovo, repičino i kitovo ulje te loj i svinjska mast, upotrebljavali su se za podmazivanje sve do druge polovice prošlog stoljeća, kad su se pojavile prve masti za podmazivanje dobivene od mineralnih ulja zgušnjavanjem kalcijem, kalijem i natrijem sapunima.

S razvojem preradbe nafte (v. *Nafta*, TE 9, str. 218) razvijala se proizvodnja i primjena mineralnih ulja za podmazivanje. Prednosti su tih ulja u prvom redu njihova manja sklonost kvarenju i pouzdanija proizvodnja u usporedbi s trigliceridnim mastima i uljima. Zbog toga se od pojave maziva proizvedenih od mineralnih ulja upotreba trigliceridnih masti i ulja za podmazivanje stalno smanjivala. Danas se upotrebljavaju samo kao dodaci mineralnim uljima u proizvodnji maziva za obradbu metala i maziva koja dolaze u dodir s vodom (npr. maziva za parne stape strojeve).

Razvoju mineralnih maziva pridonio je i razvoj tzv. aditiva. To su dodaci mineralnim uljima koji poboljšavaju njihova maziva svojstva ili se njihovim dodavanjem dobivaju nova svojstva koja su potrebna za podmazivanje. Razvoj maziva u tom smjeru počeo je dvadesetih godina našeg stoljeća. Osim toga, već se skoro pedeset godina razvijaju sintetska maziva, kojima se postižu neki učinci koji se ne mogu postići mineralnim mazivima.

Razvoj je maziva važan gospodarski činilac. Tako maziva prilagođena radu strojeva i vozila omogućuju ne samo uštede smanjenjem trošenja pokretnih dijelova, zbog manjeg trenja među njima, nego i smanjenje utroška energije, te sniženje troškova održavanja. Procjenjuje se da se u razvijenim zemljama smanjuje potrošnja energije prikladnim podmazivanjem za ~4%. To je uvjetovalo razvoj tribologije i tribotehnike, koje se bave problemima podmazivanja.

VRSTE PODMAZIVANJA

Tribologija je znanstvena disciplina koja proučava trenje, podmazivanje, konstrukcije i konstrukcijske materijale tamnih površina. Tribotehnika je primijenjena tribologija.

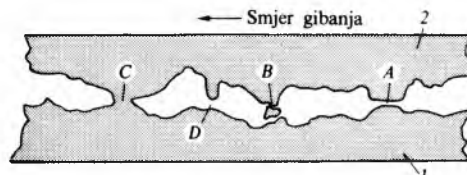
U tim se disciplinama proučavaju mehanizmi trenja i podmazivanja, problemi trošenja dijelova strojeva i vozila, gubitak snage zbog trenja i smanjivanje trenja podmazivanjem. Osobito je važno, s obzirom na maziva, rastumačiti viskoznost kao najvažnije svojstvo sredstava za podmazivanje i proučavanje učinka tih sredstava.

Trenje (v. *Elementi strojeva*, TE 5, str. 245) jest sila što se opire gibanju opterećenih površina koje su u međusobnom kontaktu (otpor trenja).

Pri suhom trenju glavni je uzročnik trenja među tim površinama njihova hrapavost, koja uvijek postoji i koja ovisi o njihovoj obradbi. S dovoljnim povećanjem vidi se da su površine hrapave (sl. 1) i da nisu sasvim čiste, već su manje ili više obložene slojevima vode, oksida, sredstava za obradbu i zaštitu od korozije, a kad su podmazane, obložene su filmom maziva.

Na tim se površinama razlikuje nekoliko područja. Jedna su od njih *područja otiranja*, tj. područja s višim grebenima s kojih

se slojevi obloge otiru i na kojima se pojavljuju elastične i plastične deformacije. Budući da su dodime površine tih vrhova vrlo malene, naprezanja su na tim mjestima vrlo velika. *Područja brazdanja* su područja gdje grebeni od tvrdog materijala (npr. osovine) brazdaju površinu od mekšeg materijala (npr. blazinice kliznog ležaja). U *područjima zavarivanja* uspostavljaju se tamni kontakti, pa se oni najprije međusobno zavaruju, a zatim se zbog daljeg gibanja otkidaju zavarane čestice. Osim toga, postoje područja u kojima tamne površine nisu u kontaktu. Dakako, otkidanjem čestica i njihovim djelovanjem hrapavost se stalno obnavlja, pa se materijal tamnih površina troši.



Sl. 1. Primjer hrapavosti kliznih površina. 1 mirna, 2 pokretna površina; A područje otiranja, B područje brazdanja, C područje zavarivanja, D beskontaktno područje

U uvjetima mješovitog i graničnog trenja u beskontaktnim se zonama nalazi sloj maziva. Zbog toga se smanjuje trenje i trošenje materijala, ali njegova viskoznost ipak zahtijeva svlađavanje smicanja u mazivom filmu, za što je potrebna energija koja odgovara otporu tekućinskog trenja.

I tada se na vrhovima grebena razvija toplina uz povišenje temperature. Kad su brzine gibanja i opterećenja manja, kontakti tih grebena nisu tako česti, pa trenje među njima nije tako veliko da se razvijena toplina ne bi mogla odvesti bez većeg povišenja temperature dijelova stroja. Međutim, s povećanjem brzine i opterećenja broj se tih kontakata i trenje mogu toliko povećati da se sva razvijena toplina ne može odvesti, pa se dijelovi strojeva pregrijavaju, što ih može termički oštetiti. S tim je povezan i nekorisni potrošak energije. Štetni učinak toga nekorisnog potroška može biti i preopterećenje pogonskih strojeva uz pojavu kvarova. Uz to loše podmazani strojevi rade nemirno i bučno.

Najdjelotvornije se trenje i njegove štetne posljedice ograničuju kontinuiranim filmom maziva među tamnim površinama, tj. uspostavljanjem tekućeg (kapljevito, mokro) trenja među njima. Budući da tada ne postoji izravni kontakt među kliznim površinama, trenje je ograničeno na unutrašnje trenje u mazivu (v. *Elementi strojeva*, *Sustavi podmazivanja kliznih ležaja*, TE 5, str. 247).

Razlike su koeficijenta trenja za različite vrste trenja na tamnim površinama od konvencionalnih konstrukcijskih materijala vrlo velike (tabl. 1). Međutim, u posljednje se vrijeme upotrebljavaju novi konstrukcijski materijali, npr. politetrafluoretilen (PTFE, teflon), poliamidi, polietilen. Njihove tamne površine ne treba podmazivati jer koeficijenti suhog trenja među njima imaju vrlo male vrijednosti. Osim toga, moguće je u konstrukcijski materijal ugraditi čestice grafita ili molibden-disulfida pa se tada govori o podmazivanju čvrstim mazivima. Takvi se materijali upotrebljavaju za izradbu specijalnih strojnih elemenata, osobito nekih ležaja i zupčanika.

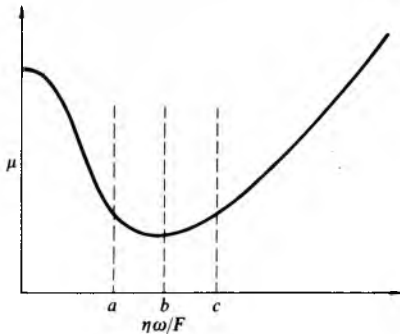
Tablica 1
TRENJE I TROŠENJE U ELEMENTIMA STROJEVA

Vrste trenja	Koeficijent trenja	Trošenje
Suho trenje klizanja	0,3	veliko
Suho trenje valjanja	0,005	vrlo malo
Mješovito trenje klizanja	0,005	osjetno
Tekućinsko trenje	0,005...0,1	praktički nikakvo

Učinci podmazivanja. Osim ograničavanja trenja i njegovih štetnih posljedica (razvijanje topline, trošenje tamnih površina i gubitak energije), primjenom podmazivanja filmovima od uljnih i masnih maziva odvodi se razvijena toplina i čestice nastale trošenjem materijala tarnog sustava i sprečava se dovođenje

stranih čestica među tarne površine (brtvljenje). Da bi se to postiglo, najprikladnije je ono podmazivanje kojim se postiže tekuće trenje. Tada se, naime, stvara kontinuirani film maziva prisilnim dovodjenjem maziva među tarne površine.

Taj se postupak podmazivanja zasniva na zakonima hidrodinamike, pa se naziva *hidrodinamičkim podmazivanjem*. Odnosi se koeficijenta trenja, viskoznosti, brzine klizanja i opterećenja najbolje opisuju tzv. *Stribeckovom krivuljom* (sl. 2).



Sl. 2. Stribeckova krivulja za hidrodinamičko podmazivanje kliznih ležaja. μ koeficijent trenja, η viskoznost, ω obodna brzina osnaca, F opterećenje; između a i c područje mješovitog podmazivanja, desno od c područje stabilnoga hidrodinamičkog podmazivanja, b početak formiranja hidrodinamičkog sloja

S povećanjem viskoznosti maziva i brzine klizanja povećava se i debljina filma maziva među tamim površinama, a s povećanjem opterećenja smanjuje se debljina filma. U području među točkama b i c na sl. 2 svako malo povećanje opterećenja ili smanjenja obodne brzine može uzrokovati direktni kontakt među kliznim površinama i time povećati trenje s njegovim štetnim posljedicama. Dakako, da bi se režim hidrodinamičkog podmazivanja održao u predviđenom području uz veće brzine klizanja, potrebno je da viskoznost maziva bude manja. Nasuprot tome, za povećano opterećenje potrebno je mazivo veće viskoznosti.

Da bi se odvele čestice nastale trošenjem materijala tamih površina i među njima razvijena toplina, sustavi podmazivanja imaju uređaje za cirkulaciju maziva u koje su uključeni filtri za čišćenje i hladnjaci.

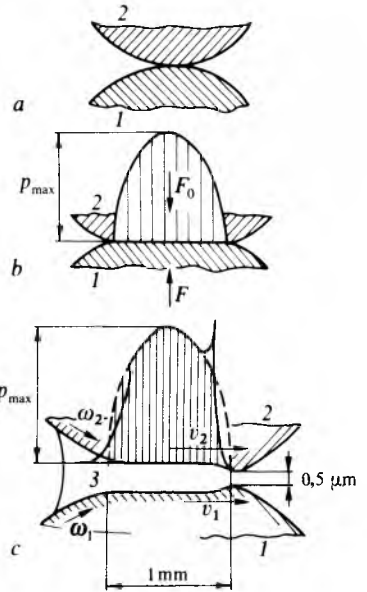
Bez podmazivanja ne bi bio moguć rad elemenata strojeva, (v. *Elementi strojeva*, TE 5, str. 197), osobito ležaja, kliznih staza i vodilica, zupčanika, cilindara i stapova, spojki, lanaca za prijenos snage, koljenčastih osovin, podizača ventila i metalnih užeta.

Ostali mehanizmi formiranja filmova mazivih ulja. Za razliku od podmazivanja kliznih ležaja, za podmazivanje drugih elemenata strojeva, kad je potrebno postići tekuće trenje i kad nema uvjeta za hidrodinamičko podmazivanje, potrebno je ostvariti podmazivanje na drugim principima. Tako su tarne površine zupčanika, valjnih ležaja (v. *Elementi strojeva*, TE 5, str. 253), koljenčastih osovin i podizača ventila motora s unutrašnjim izgaranjem i tarne površine u nekim obradama metala (valjanje i izvlačenje) izložene razmjerno velikim elastičnim deformacijama. One nastaju zbog velikih opterećenja, pa je i tlak u mazivu među tim površinama vrlo velik (reda veličine GPa). U tim je uvjetima debljina sloja maziva mnogo manja ($0,25 \dots 1,25 \mu\text{m}$) nego uz hidrodinamičko podmazivanje ($\sim 25 \mu\text{m}$), a viskoznost maziva poprima tako velike vrijednosti da je film čvršći od materijala tarnih površina i ima elastična svojstva. Zbog toga se takvo podmazivanje naziva *elastohidrodinamičkom podmazivanjem*.

Elastohidrodinamičko se podmazivanje uspostavlja (sl. 3) povećanjem viskoznosti maziva s povećanjem tlaka i smanjivanjem specifičnog opterećenja tarnih površina zbog povećanja njihovih elastičnih deformacija djelovanjem međusobnog opterećenja.

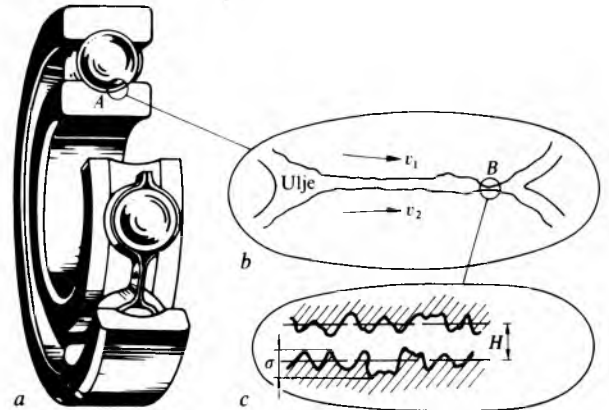
Kad nastaje elastohidrodinamičko podmazivanje, debljine se filmova maziva povećavaju s brzinom gibanja tarnih površina i viskožnošću maziva, ali i s povećanjem geometrijske suklad-

nosti tih površina. Međutim, utjecaj je opterećenja razmjerno malen. On samo elastično deformira tarne površine, povećavajući kontaktnu zonu.



Sl. 3. Formiranje klina maziva među tarnim površinama para valjaka. a stanje u mirovanju bez opterećenja, b stanje u mirovanju pod opterećenjem F , c stanje pri valjanju pod opterećenjem uz elastohidrodinamičko podmazivanje; 1 donji, 2 gornji valjak, 3 film maziva, p_{max} najveći tlak, ω_1 i ω_2 obodne brzine, v_1 i v_2 brzine gibanja donjeg i gornjeg sloja maziva

Pri elastohidrodinamičkom podmazivanju pojavljuje se još niz štetnih pojava. Zbog vrlo velike viskoznosti maziva unutrašnje trenje i količina razvijene topline izvanredno su veliki. Zbog velikog opterećenja može se prekinuti sloj maziva. Dakako, tada se pojavljuje jače trošenje i neposredni dodir u kontaktnoj zoni. Da bi se to spriječilo, potrebno je odabrati mazivo niže viskoznosti sa specijalnim dodacima koji omogućuju podnošenje visokih tlakova.



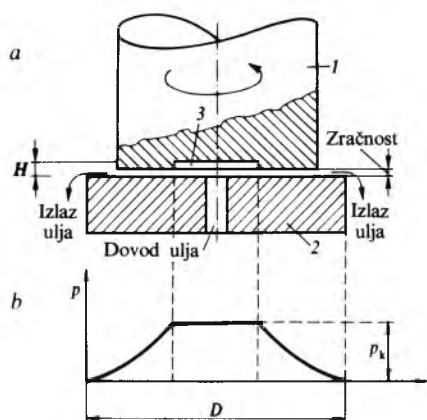
Sl. 4. Formiranje filma maziva među tarnim površinama kugličnog ležaja. a unutrašnjost kugličnog ležaja, b detalj A (uvećan), c detalj B (još više uvećan), H debljina sloja maziva, σ hrapavost (srednja visina grebena)

Za djelotvorno elastohidrodinamičko podmazivanje traži se (sl. 4) da između debljine (H) filma maziva i hrapavosti (σ) opterećenih tarnih površina (prosječne visine grebena) bude odnos

$$H = 3\sigma \quad (1)$$

U nekim vrstama ležaja, kao što su radijalni i aksijalni, nema uvjeta za hidrodinamičko podmazivanje. Tada se primjenjuje podmazivanje pod vanjskim tlakom, koje omogućuje filmu da nosi opterećenje. Tada se govori o *hidrostatičkom podmazivanju* (sl. 5). Pojave su slične pojavama pri hidrodinamičkom podmazivanju.

Podmazivanje čvrstim mazivima. Kad podmazivanje nije moguće mazivim uljima i mastima, upotrebljavaju se čvrsta maziva. To su čvrste tvari sa sposobnošću podmazivanja (tabl. 2). Međutim, one često nisu dovoljno adherentne na tarne površine, pa se tada vežu vezivima od nekih smola.



Sl. 5. Hidrostatičko podmazivanje potpornog ležaja. a vrtilo s ležajem, b tlak maziva: 1 vrtilo, 2 ležaj, 3 ulazna komora za mazivo, H prosječna visina filma maziva, p_k tlak u komori, D promjer ležaja

Tablica 2

KOEFICIJENTI TREŃJA MEĐU POVRŠINAMA ČVRSTIH MAZIVA I FOSFATIRANIM METALNIM POVRŠINAMA

Sastav maziva		Koeficijent trenja
Vezivo	Aktivna tvar	
Fenolno	Bor-nitrid	0,148
	Kadmij-jodid	0,088
	Grafit	0,080
	Volfram(IV)-sulfid	0,034
	Molibden(IV)-sulfid	0,036
Fenol-vinilni kopolimerizat	Molibden(IV)-sulfid	0,040
Fenol-poli(vinil-acetat)		0,040
Fenol-poliakrilonitril		0,045
Fenol-epoksid		0,063
Fenol-amid		0,074
Poli(vinil-klorid)		0,070
Silikoni		0,054

Viskoznost maziva. Za primjenu je mazivih ulja i masti važna ne samo njihova viskoznost (v. *Kapljevine*, TE 6, str. 658; v. *Mehanika fluida*, TE 8, str. 75), kao nominalna vrijednost na nekoj standardnoj temperaturi, nego i ovisnost viskoznosti o temperaturi i tlaku.

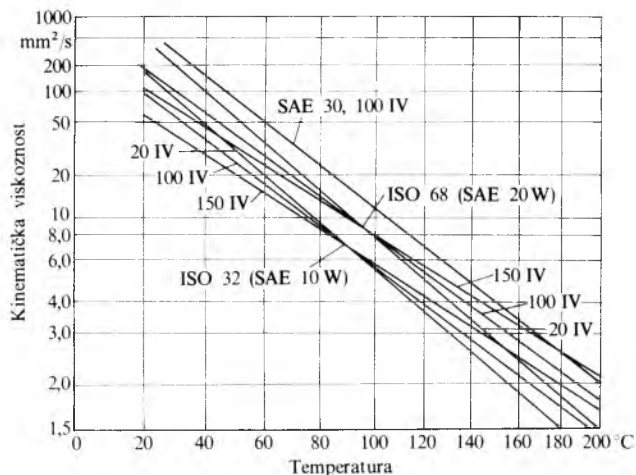
Ovisnost viskoznosti maziva o temperaturi. Za tu ovisnost postoji više matematičkih izraza. Od njih se danas najviše upotrebljava izraz prema L. Ubbelohdeu i C. Waltheru (sl. 6), koji glasi

$$\lg \lg(v + C) = K - m \lg T, \quad (2)$$

gdje je v kinematička viskoznost, C konstanta (za maziva od mineralnih ulja $C = 0,8$), K i m su karakteristične konstante, a T je termodinamička temperatura. Ovisnost viskoznosti o temperaturi prema izrazu (2) potpuno je određena kad se poznaju vrijednosti viskoznosti za dvije različite temperature. Podaci o viskoznosti maziva dobiveni pomoću izraza (2) važni su za dimenzioniranje ležaja i zupčanika i za projektiranje hidrauličkih sustava i cjevovoda.

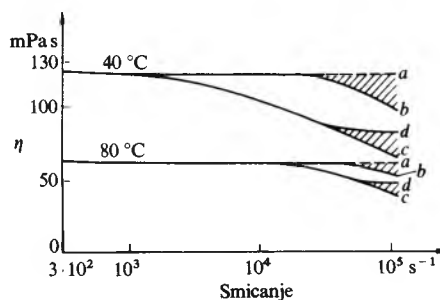
Za određivanje ovisnosti viskoznosti maziva o temperaturi u praksi se mnogo upotrebljava i *indeks viskoznosti* (IV). Određivanje indeksa viskoznosti osniva se na viskoznosti dvaju mazivih ulja na temperaturama 40 i 100 °C. Indeks viskoznosti

IV = 0 ima mazivo ulje proizvedeno od nafte iz bušotina uz Meksički zaljev, a indeks viskoznosti IV = 100 ima mazivo ulje proizvedeno od pensilvanijske nafte. Tako je definirana skala indeksa viskoznosti, pa se indeks viskoznosti drugih mazivih ulja dobiva usporedbom njihove viskoznosti s viskoznošću dvaju standardnih maziva. Kad je određivana ta skala (1928), smatralo se da mazivo sa IV = 100 ima maksimalno moguću promjenu viskoznosti s promjenom temperature. Međutim, mogućnosti su suvremenih postupaka rafinacije nafte i proizvodnje sintetskih maziva takve da se danas mogu proizvesti maziva i s indeksom viskoznosti mnogo većim od 100.



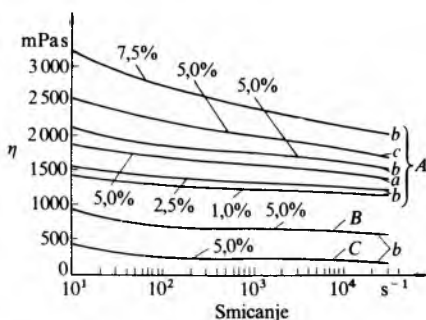
Sl. 6. Ovisnost kinematičke viskoznosti maziva o temperaturi

Ovisnost viskoznosti baznih mazivih ulja (mineralnih maziva bez ikakvih dodataka), koja su newtonske tekućine, o temperaturi može se i povećavati i smanjivati miješanjem s polimerima. Međutim, ovisnost je viskoznosti takvih maziva o temperaturi složenija, u prvom redu zbog toga što su ona nenewtonske (strukturno viskozne) tekućine, pa im viskoznost ovisi još i o smicanju (sl. 7). Tako se mjerenjima kapilarnim viskozimetrom (o mjerenju viskoznosti v. *Kapljevine*, TE 6, str. 695), u kojemu su brzine strujanja vrlo male ne pa je maleno i smično naprezanje, pokazuje da je ovisnost viskoznosti maziva od baznih ulja i polimera o temperaturi malena i da im je indeks viskoznosti velik. Obrnuto, mjerenjima kapilarnim viskozimetrom pod tlakom ili rotacijskim viskozimetrom, kad su brzine strujanja veće pa su veća i smična naprezanja, pokazuje se veća ovisnost viskoznosti o temperaturi, tj. manja je vrijednost indeksa viskoznosti.

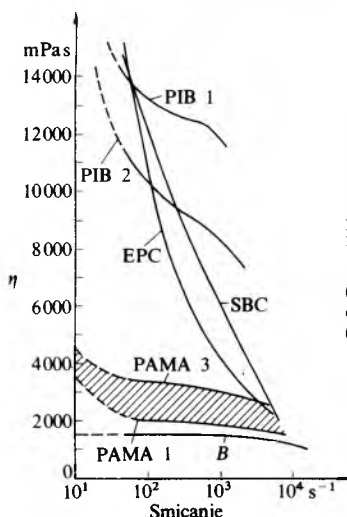


Sl. 7. Ovisnost dinamičke viskoznosti η o smicanju (omjer brzine relativnog gibanja ploha i njihova razmaka). a teorijska vrijednost, b smanjenje viskoznosti zbog zagrijavanja u rasponu viskozimetra za newtonsku tekućinu, c izmjereno za nenewtonsku tekućinu, d korigirano da bi se eliminirao utjecaj zagrijavanja u rasponu viskozimetra za nenewtonsku tekućinu

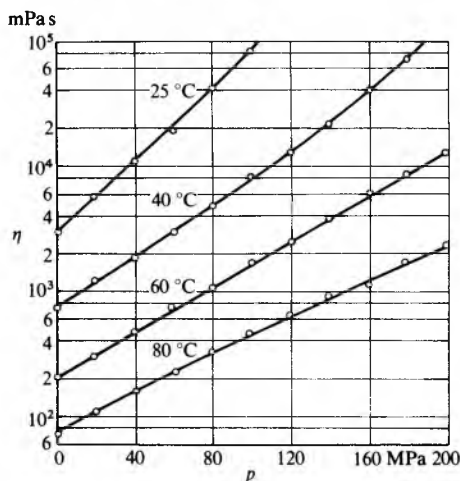
Osim toga, viskoznost tih smjesa općenito opada s povećanjem brzine smicanja, a ta je ovisnost to veća što su veće molekule polimera što ih smjese sadrže (sl. 8 i 9).



Sl. 8. Ovisnost dinamičke viskoznosti η o smicanju (omjer brzine relativnog gibanja ploha i njihova razmaka) mazivih ulja s različitim dodacima polimetakrilata (%). A na temperaturi -20°C , B na temperaturi -10°C , C na temperaturi 0°C , a relativna molekularna masa mazivog ulja $1.5 \cdot 10^5$, b relativna molekularna masa $2.5 \cdot 10^5$, c relativna molekularna masa $3 \cdot 10^5$



Sl. 9. Ovisnost dinamičke viskoznosti η o smicanju (omjer brzine relativnog gibanja ploha i njihova razmaka) mazivog ulja, na temperaturi -17.8°C , koje sadrži poliizobutene (PIB1 i PIB2), kopolimerizat etilena i propena (EPC), kopolimerizat stirena i butadiena (SBC), poli(alkil-metakrilate) (PAMA1 i PAMA3); B bazno mazivo ulje



Sl. 10. Ovisnost dinamičke viskoznosti η o tlaku p jednog od mineralnih mazivih ulja na različitim temperaturama

Ovisnost viskoznosti maziva o tlaku. Viskoznost tekućina općenito raste s tlakom zbog njihove, iako male, stlačivosti (sl. 10). Ovisnost je viskoznosti tvari s prstenastim molekulama o tlaku veća nego tvari s ravnolaničnim molekulama. Zbog toga je viskoznost naftenskih mazivih ulja pod visokim tlakovima veća od viskoznosti parafinskih mazivih ulja (tabl. 3).

MAZIVA

Glavna se klasifikacija maziva zasniva na njihovu agregatnom stanju na sobnoj temperaturi, pa se razlikuju maziva ulja i

Tablica 3
OVISNOST VISKOZNOSTI NEKIH MAZIVA O TEMPERATURI I TLAKU

Vrsta maziva	Kinematička viskoznost					Indeks viskoznosti
	pri atmosferskom tlaku			na 40 °C		
	−40 °C	40 °C	100 °C	27,5 MPa	55 MPa	
	mm ² /s			10 ³ mm ² /s		
Parafinsko mineralno ulje	14 000	20	3,9	10,00	270,0	100
Naftensko mineralno ulje	50 000	20	3,4	36,00	1000,0	0
Diestersko ulje	3 600	20	4,4	0,50	4,9	150
Poliglikoletersko ulje	7 000	20	4,6	0,57	8,8	165
Ulje od fosfatnog estera	8 000	20	4,6			165
Silikonsko ulje	1500	20	9,5	0,70	48,0	195

mazive masti, ali se maziva klasificiraju i prema sastavu, svojstvima i porijeklu. Što više, te se klasifikacije isprepleću. Tako se npr. maziva klasificiraju u mineralna, sintetska, mineralna s aditivima, maziva ulja prema viskoznosti i namjeni, a mazive masti prema sastavu i konzistenciji.

Mineralna maziva

Pod mineralnim mazivima u prvom se redu razumijevaju bazna ulja koja se dobivaju preradbom nafte (v. *Nafta*, TE 9, str. 218). Tako dobivena ulja međusobno se miješaju ili im se dodaju aditivi da bi se postigla potrebna svojstva.

Sirovine za proizvodnju baznih ulja. Bazna se ulja proizvode od parafinske i naftenske nafte, pa se razlikuju i mineralna maziva s pretežnim sadržajem parafina ili naftena. Sve te nafte, međutim, nisu pogodnije za proizvodnju svih mineralnih maziva.

Prvi je uvjet da se preradbom neke nafte u maziva, kao osnovne proizvode, postiže dovoljno velik iscrpak baznih ulja. Drugi je važan uvjet da udjel čvrstih alkanal (parafina) u tim uljima ne bude prevelik, jer oni na nižim temperaturama onemogućuju dobro podmazivanje. Kad postoji suviše alkanal, oni se moraju djelomično ukloniti kao štetni sastojci.

Također je važna razgranatost alkanal u baznim uljima. Što su alkanal više razgranati, viskoznost je ulja manja na niskim temperaturama, ona manje ovisi o temperaturi, a ulja imaju niža stiništa. Naprotiv, što su lancii molekula alkanal manje razgranati, stiništa su viša, pa je izlučivanje čvrstih alkanal na nižim temperaturama veće. Tada su maziva ulja bez deparafiniranja manje pogodna za podmazivanje.

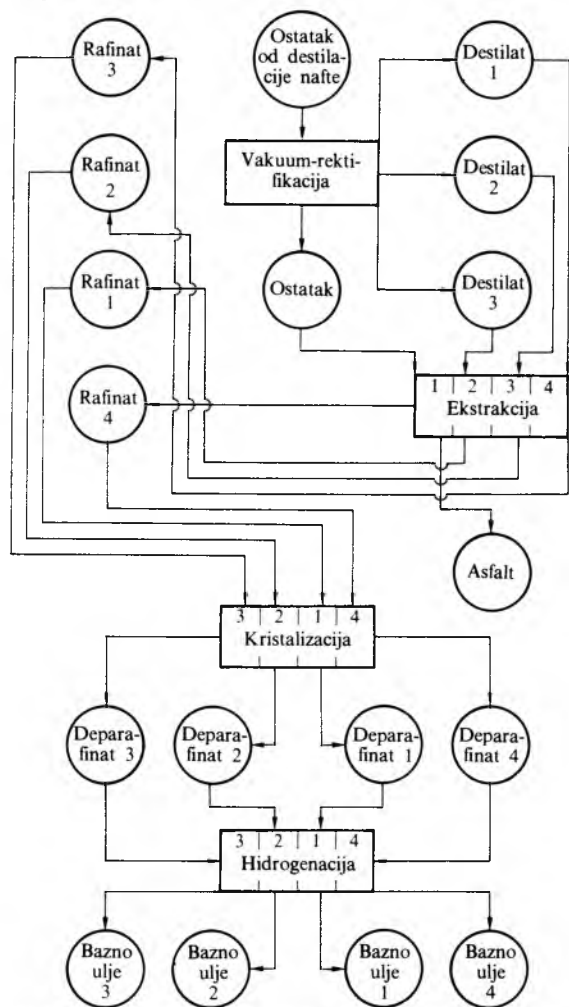
Osnovne su karakteristike naftenskih baznih ulja, koje ovise o svojstvima nafte koja se prerađuje, dobra svojstva na niskim temperaturama, nisko stinište i veće povećanje viskoznosti s tlakom nego u parafinskim baznim uljima.

Proizvodnja baznih ulja. Bazna se ulja proizvode u specijaliziranim rafinerijama, tzv. rafinerijama maziva.

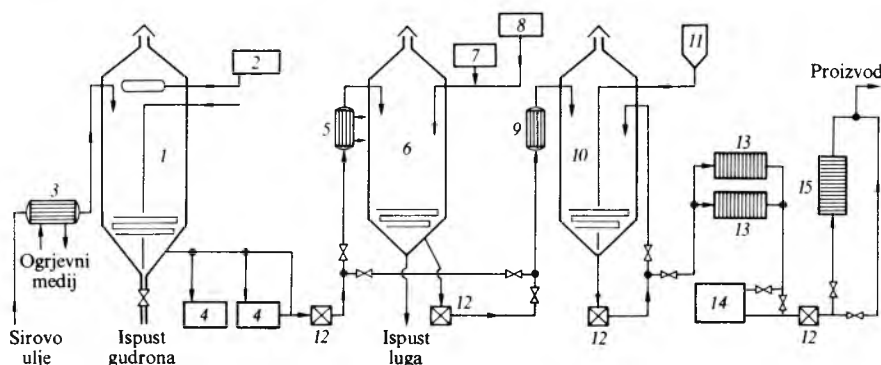
Procesi proizvodnje baznih ulja (sl. 11) obuhvaćaju vakuumsku rektifikaciju ostataka od atmosferske destilacije nafte i rafinaciju tako dobivenih poluproizvoda. Prva je faza rafinacije ekstrakcija (v. *Ekstrakcija*, TE 3, str. 537) za čišćenje frakcija destilata i ostataka, te destilacija radi izolacije rafinata i ekstrahiranih tvari už rekuperaciju i recikliranje ekstrakta. Tim se čišćenjem iz destilata uklanjaju sastojci koji bi uzrokovali nepostojanost i korozivnu agresivnost maziva, slaba svojstva maziva i nepovoljnu ovisnost viskoznosti o temperaturi. Ekstrahent je obično neko pogodno otapalo, npr. *N*-metil-2-pirolidon i fenol. Prilikom proizvodnje vrlo viskoznih baznih ulja (*bright-stock*) provodi se deasfaltizacija, kojom se pomoću propana kao otapala uklanjaju asfalteni iz ostatka destilacije nafte.

Spomenuti štetni sastojci koji se uklanjaju iz proizvoda rektifikacije ekstrakcijskom rafinacijom jesu aromatski i drugi nezasićeni ugljikovodici, te spojevi sumpora, dušika i kisika. Prije su se ti proizvodi, umjesto ekstrakcijom, samo rafinirali sulfatnom kiselinom (tzv. kiselim rafinacijom). Tada se iz njih

U proizvodnji baznih ulja ona se deparafiniraju kristalizacijom (v. *Kristalizacija*, TE 7, str. 355). Da bi se uspostavili povoljni uvjeti kristalizacije, ona se provodi u smjesi ulja s otapalom (sl. 14). Obično se kao otapalo upotrebljava metiltil-keton (MEK), metilizobutil-keton (MIBK) ili diklormetan (DIME). Ugrijano se parafinozno ulje miješa s otapalom, pa se kristalizira hlađenjem. Dobivena se suspenzija kristalizata parafina filtrira i ispire otapalom, obično na rotacijskom vakuumskom filtru. Parafinski se filterski kolač dalje prerađuje, a filtrat destilira da bi se izdvojilo ulje i rekuperiralo otapalo. Odvojeno se ulje dalje rafinira završnom obradom, a rekuperirano se otapalo recirkulira.



Završnom se rafinacijom poluproizvodi dalje čiste od spojeva koji im daju nepoželjnu tamnu boju. Ta se faza rafinacije može obaviti adsorpcijom (v. *Adsorpcija*, TE 1, str. 1), ali se u suvremenim postrojenjima obično obavlja hidrogenacijom (v. *Hidrogenacija*, TE 6, str. 386). Hidrogenacija je uvijek katalitička i obično adicijskog tipa, pod tlakovima manjim od 5 MPa, ali je često i hidrogenolitička, slična katalitičkom kreiranju (v. *Nafta*, TE 9, str. 231), pod tlakovima višim od 15 MPa. Učinci su katalitičke hidrogenacije samo zasićenje nezasićenih veza.



Maziva od baznih ulja i baznih ulja s dodacima. Rafinerije obično proizvode nekoliko vrsta baznih ulja različite viskozno-

sti. Ulja s naftenskom osnovom jesu plinska, vretenska, ležajna, strojna i cilindarska ulja, dok su ulja s parafinskom osnovom solventno rafinirana ulja različite viskoznosti (općenito 32...100 mm²/s pri 40 °C) i rafinirani ostatak, tzv. brightstock. Međusobnim miješanjem dobivaju se maziva ulja svih potrebnih viskoznosti. Ipak, bez drugih dodataka, osobito aditiva i, za proizvodnju mazivih masti, ugušćivala, ne mogu se postići sva potrebna svojstva mineralnih maziva.

Procesi su proizvodnje maziva od baznih ulja s dodacima uglavnom jednostavne operacije miješanja. Iznimka su neki procesi proizvodnje mazivih masti.

Aditivi su sredstva za poboljšanje svojstava maziva. Iako su tvari za dobivanje mazivih masti iz baznih ulja također aditivi, one se nazivaju *ugušćivalima*.

Poboljšanje svojstava maziva može se ostvariti intenzifikacijom poželjnih i ograničenjem nepoželjnih svojstava, ali i postizanjem novih korisnih svojstava. Razlikuju se aditivi koji djeluju na fizikalna svojstva (npr. na svojstva ulja na nižim temperaturama i na ovisnost viskoznosti o temperaturi) i na kemijska svojstva (postojanost prema starenju, smanjenje korozije). Mnogi aditivi imaju multifunkcionalno djelovanje.

Međutim, neadekvatna upotreba aditiva, npr. u prevelikim količinama ili u međusobnim kombinacijama koje nisu brižljivo ispitane s obzirom na moguće štetne reakcije, može imati štetne posljedice.

Osnovne su skupine aditiva: depresanti temperature tečenja, poboljšivači indeksa viskoznosti, inhibitori oksidacije, inhibitori korozije i rđanja, antipjenušavci, detergentni i disperzantni aditivi, aditivi za sprečavanje trošenja, EP-aditivi (engl. *extreme pressure*), te posebni aditivi za mazive masti i za sintetska maziva.

Depresanti temperature tečenja polimeri su visoke relativne molekularne mase koji otežavaju formiranje kristala alkana u mazivim uljima na niskim temperaturama. Kristali alkana, naime, ograničuju sposobnost tečenja ulja na niskim temperaturama. Depresanti temperature tečenja čine dvije skupine: alkilaromatske polimere i polimetakrilate.

Alkilaromatski polimeri adsorbiraju se na površinama kristala alkana ograničujući njihov dalji rast i međusobno sraštavanje. Polimetakrilati kokristaliziraju s alkanima, što također ograničuje rast kristala.

Depresanti temperature tečenja ne mogu potpuno spriječiti rast kristala alkana. Glavni im je učinak sniženje temperature formiranja čvrste strukture. Već prema sastavu baznog ulja, tim se aditivima može postići sniženje temperature najčešće za 10...15 °C, ali i do 30 °C.

Poboljšivači indeksa viskoznosti dugolančani su polimeri velike molekularne mase koji povećavaju viskoznost mazivih ulja na visokim temperaturama, dok im je djelovanje na niskim temperaturama slabije. Mehanizam se tog djelovanja tumači promjenom konfiguracije molekule polimera s promjenom temperature i različitom topljivošću polimera u ulju na različitim temperaturama. Manji učinak na niskim temperaturama pripisuje se molekulama polimera koje tad poprimaju smotan, spiralni oblik. Na višim temperaturama molekule polimera sve više poprimaju ispružen oblik. To pojačava međusobno djelovanje molekula polimera i ulja, što povećava indeks viskoznosti.

Kao poboljšivači indeksa viskoznosti upotrebljavaju se polimetakrilati i njihovi kopolimeri, polimeri i kopolimeri alkana, te kopolimeri stirena i butadiena. Njihov učinak raste s njihovom relativnom molekularnom masom, koja iznosi 10⁴...10⁵, a najčešće 10⁴...2·10⁴.

Maziva ulja s polimerima izložena smicanju ponašaju se kao newtonske tekućine. Viskoznost takvih ulja raste proporcionalno s udjelom polimera. S povećavanjem brzine smicanja viskoznost se mazivih ulja s polimerima smanjuje. To smanjenje ovisi o vrsti polimera. Tada se, naime, duge molekule poboljšivača indeksa viskoznosti orijentiraju u smjeru djelovanja sile smicanja, pa opada otpor maziva tečenju, tj. smanjuje se njegova viskoznost. Čim to naprezanje nestane, molekule se polimera vraćaju u neorijentirane položaje, tj. uspostavlja se njihova slučajna prostorna orijentacija, pa nestaje privremeni pad viskoznosti.

Taj učinak može biti koristan. Tako se npr. olakšava start motora na niskim temperaturama, jer je tada viskoznost maziva u kliznim ležajima koljenčastog vratila privremeno niža.

Trajni gubitak viskoznosti nastupa zbog kidanja dugih molekula polimera djelovanjem mehaničkih naprezanja. Tako nastale manje molekule smanjuju viskoznost. Ti su učinci limitirajući faktor dopustivog sadržaja poboljšivača indeksa viskoznosti u mazivu.

Poboljšivači indeksa viskoznosti upotrebljavaju se u proizvodnji motornih ulja, ulja za transmisije i hidrauličke uređaje traktora te hidrauličkih ulja općenito, a manje i ostalih mazivih ulja. Dodavanjem tih poboljšivača dobivaju se maziva pogodna za primjenu u širokom području temperatura.

Inhibitori oksidacije. Na višim temperaturama maziva na zraku oksidiraju. Time se povećava njihova viskoznost i udjel organskih kiselina, a na vrućim površinama ona mogu tvoriti i tzv. lakove (taloge karakteristične za oksidaciju, a u ekstremnim slučajevima i koksne taloge). Oksidacija eksponencijalno raste s porastom temperature, a može biti i pospješena česticama bakra i kiselinama koje se nalaze u ulju.

Mehanizam se te oksidacije tumači nastankom alkilnih i peroksidnih radikala koji dalje reagiraju s neoksidiranim molekulama, tvoreći hidroperoksidi i nove radikale. Hidroperoksidi su nestabilni, pa se cijepaju tvoreći nove radikale koji sudjeluju u tim reakcijama.

Inhibitori oksidacije prekidaju te lančane reakcije. Njihovim se djelovanjem formiraju neaktivni ili cijepaju aktivni radikali tvoreći manje aktivne spojeve.

Na temperaturama nižim od 100 °C oksidacija je spora. Za sprečavanje oksidacije upotrebljavaju se inhibitori koji tvore neaktivne spojeve. U te se ubrajaju alkilfenoli, kao što je 2,6-di(*tert*-butil)-*p*-krezol, i aromatski amini, kao što je *N*-fenil- α -naftilamin. Oni se upotrebljavaju za proizvodnju turbinskih i hidrauličkih ulja koja moraju dugo raditi na umjerenim temperaturama.

Na radnim temperaturama višim od 100 °C katalitičko je djelovanje metala tarnih površina već znatan promotor oksidacije, pa ga inhibitori oksidacije moraju smanjiti vezanjem na te površine, tj. formiranjem zaštitnih filmova. Karakteristični predstavnici te skupine inhibitora oksidacije jesu cink-ditiofosfati. Osim deaktiviranja metala, oni reagiraju s hidroperoksidima, pa nastaju manje reaktivni spojevi.

Inhibitori oksidacije ne mogu potpuno spriječiti oksidaciju maziva. Optimalno djelovanje postiže se izborom pogodnih inhibitora i njihova udjela u mazivu.

Inhibitori korozije i rđanja. Korozija i rđanje površina strojeva i vozila koje se podmazuju mogu se pojaviti na više načina. Tako na površinama ležaja od olova, aluminijske, bakra i ležajnih slitina korozija nastaje djelovanjem organskih kiselina koje u ulju nastaju oksidacijom na višim temperaturama. Tada su inhibitori korozije također cink-ditiofosfati, koji štite od korozije stvaranjem filmova na tarnim površinama.

U cilindrima motora s unutrašnjim izgaranjem kao produkti izgaranja pojavljuju se voda i oksidi sumpora. Iz tih proizvoda nastaju jake kiseline koje se kondenziraju na hlađenim stijenkama, te putuju s uljem do osjetljivijih dijelova motora. Tada se kao inhibitori korozije upotrebljavaju različite alkalne tvari. One moraju neutralizirati te proizvode i djelovati detergentno. Za zaštitu metalnih površina od rđanja djelovanjem vode služe inhibitori koji također stvaraju filmove na tarnim površinama te sprečavaju dodir vode s metalom. Takvi su inhibitori spojevi s izrazito polarnim svojstvima prema metalima, kao što su aminosukcinati, sulfonati kalcija, sulfonati barija. Zaštitni filmovi nastaju kemijskim reakcijama ili adsorpcijom.

Antipjenušavci služe za suzbijanje sklonosti mazivih ulja pjenjenju koje nastaje njihovim bućanjem.

Sklonost se nekog ulja pjenjenju može ograničiti izborom sirovina i postupka rafinacije baznog ulja. Ipak, antipjenušavcima se često mogu postići dalja poboljšanja.

Antipjenušavci su silikonska ulja. Dodaju se baznim uljima u vrlo malim količinama (<5 ppm). Budući da se lako odvajaju pri skladištenju maziva, njihovo doziranje i miješanje s baznim uljem vrlo je važno.

Detergentni i disperzantni aditivi dodaju se uljima za podmazivanje motora s unutrašnjim izgaranjem za čišćenje tarnih površina cilindara od štetnih proizvoda izgaranja. To je primarna funkcija detergentnih aditiva (v. *Detergenti*, TE 3, str. 246), jer oni sprečavaju taloženje tih proizvoda na tarme površine motora. Disperzantni aditivi samo pospješuju suspendiranje tih proizvoda u ulju. To je osobito važno na niskim temperaturama, jer se tada u motornom ulju skupljaju kondenzat i djelomično izgorjelo gorivo. Disperzantni aditivi omogućuju da se ti proizvodi uklone iz motora pri izmjeni ulja (zajedno s njime).

Između detergentnih i disperzantnih aditiva nema jasne granice. Često detergentni aditivi imaju i neku sposobnost dispergiranja, a disperzantni neku sposobnost sprečavanja nastajanja taloga na visokim temperaturama.

Detergentni su aditivi sulfonati barija, kalcija i magnezija, fenolati barija i kalcija ili fenol-sulfidi kalcija i barija. Ti sulfonati i fenolati mogu biti neutralni ili mogu sadržati višak alkalija. Posljednji se upotrebljavaju u proizvodnji mazivih ulja za Dieslove motore da bi mogli neutralizirati jake kiseline koje nastaju izgaranjem goriva. Oni djeluju slično inhibitorima, ograničujući i koroziju i korozijsko trošenje. Osim toga, oni ograničuju degradaciju motornog ulja kiselinama.

Disperzantni su aditivi polimeri suksinimida, poliesteri, benzilamidi i proizvodi reakcija alkena s fosfor-pentasulfidom. Mehanizam se njihova djelovanja tumači tvorbom kombinacija ugljikovodika i dušika koje pospješuju suspendiranje stranih čestica u ulju.

Aditivi za sprečavanje trošenja upotrebljavaju se u proizvodnji mazivih ulja koja trebaju uspješno djelovati i u uvjetima graničnog podmazivanja.

S povećanjem opterećenja ili temperature među tarnim površinama može se debljina filma maziva toliko smanjiti da se uspostavi kontakt vrhova njihovih grebena, s već opisanim štetnim posljedicama. Prema težini zahtjeva, za sprečavanje toga kontakta mazivom se uljima dodaju aditivi koji se fizikalno ili kemijski vežu uz metalnu površinu. Tako aditivi s polarnim svojstvima (masna ulja, masne kiseline i njihovi esteri) djeluju vezanjem polarnog kraja svojih dugolančanih molekula adsorpcijom na metalnu površinu, pa drugi kraj molekula manje ili više okomito strši. Oni uspješno smanjuju trenje i trošenje pri blagom klizanju, ali se pod većim opterećenjima sloj njihova adsorbata na tarnim površinama briše, pa im djelovanje prestaje.

Aditivi protiv trošenja tvore na metalnim površinama kemijski vezane filmove. Upotrebljavaju se u proizvodnji mazivih ulja za veća opterećenja kliznih površina. To su trikrezil-fosfat i aditivi iz velike skupine cink-dialkilditiofosfat, koji imaju u molekulama vezane alkilne ili arilne radikale što su mjerodavni za aktivnost aditiva na višim ili nižim temperaturama. Oni su ujedno i djelotvorni inhibitori oksidacije i korozije. Na metalnim površinama tvore filmove tiosulfata i željezo-sulfida, što pod višim tlakovima osigurava podmazivanje. Tipična ulja koja se proizvode s aditivima protiv trošenja jesu motorna ulja, ulja za hidrauličke sustave i ulja za zupčane prijenosnike.

EP-aditivi (aditivi za primjenu pri ekstremnim tlakovima, engl. *extreme pressure*) potrebni su za smanjivanje trenja i trošenja te za sprečavanje većih oštećenja metalnih površina pod visokim tlakovima, na visokim temperaturama i u teškim uvjetima klizanja. Oni se vežu na metalne površine kemijskim reakcijama. Te se reakcije odvijaju na visokim temperaturama djelovanjem lokalnog trenja vrhova grebena tarnih površina.

Trošenje je novih tarnih metalnih površina u početnoj fazi rada veliko, ali trošenjem formirane metalne površine brzo reagiraju s EP-aditivima na višim temperaturama. Tako nastali filmovi mogu podnijeti vrlo visoka opterećenja, a svaki se njihov prekid brzo nadoknađuju novim filmom koji nastaje ponovnom reakcijom aditiva s golom metalnom površinom.

EP-aditivi su različiti spojevi sumpora, klora i fosfora, najčešće sulfurirana masna ulja, sulfurirani sintetski esteri, klorparafini, cink-dialkilditiofosfati. Spojevi sumpora ili klora upotrebljavaju se u proizvodnji ulja za obradbu metala, a spojevi sumpora ili fosfora u proizvodnji ulja za zupčane prijenosnike, kad se traži vrlo dobra zaštita opterećenih bokova zubi od

trošenja, visoka stabilnost prema oksidaciji, niska korozivnost maziva i relativno malo trenje.

U posljednje se vrijeme spojevi bora, npr. kalij-triborat, također upotrebljavaju kao EP-aditivi. Njihove se disperzije u ulju mogu upotrijebiti kao maziva za zupčane prijenosnike i kao ulja u obradbi metala.

Aditivi za mazive masti. Od navedenih se vrsta aditiva za priređivanje mazivih masti upotrebljavaju aditivi za zaštitu od oksidacije i korozije, za ograničavanje trošenja i EP-aditivi. Osim tih, za ograničavanje trenja i trošenja mazivom se mastima često dodaju i čvrsta maziva, osobito grafit i molibden(IV)-sulfid. Posebno se to prakticira kad postoje uvjeti za uspostavljanje graničnog podmazivanja (pod velikim opterećenjima, malim brzinama klizanja ili pri povremenim i oscilatornim gibanjima tarnih površina).

Ugušćivala. Najstarija ugušćivala kojima su se proizvodile mineralne mazive masti jesu kalcijски sapuni. Tek četrdesetih godina za ugušćivala su prvi put upotrijebljeni aluminijски, litijски i barijski sapuni. Od pedesetih se godina proizvode i mazive masti ugušćene kompleksima kalcija, aluminija, litija i barija. Osim tih sapunskih, za proizvodnju se mazivih masti upotrebljavaju i nesapunska ugušćivala od aktiviranih glina (bentonitna ugušćivala).

Sintetska maziva

Sintetska su maziva umjetno proizvedene tvari kojima se svojstva potrebna za podmazivanje mogu unaprijed odrediti sastavom sirovina i uvjetima sinteze. Ona obuhvaćaju nekoliko važnih skupina: ugljikovodična, esterska sintetska (esterska sintetska ulja, sintetska neopentilpoliolna i fosfatna esterska maziva), poliglikolna i silikonska maziva. Osim tih, sintetska su maziva još i neki halogenugljikovodici, ali se oni malo upotrebljavaju. Za dotjerivanje svojstava sintetskih maziva na raspolaganju su specijalni aditivi.

Ugljikovodična sintetska maziva najraširenija su sintetska maziva. Proizvode se polimerizacijom jednostavnijih ili alkilacijom (v. *Alkilacija*, TE 1, str. 210) aromatskih ugljikovodika. Najvažniji su među njima alkeni i oligomeri (poli- α -alkeni), koji se odlikuju visokim indeksom viskoznosti (>135), niskom točkom tečenja i niskom viskoznosti na temperaturama nižim od -30°C . Stabilni su prema oksidaciji i djelovanju topline, a isparljivost im je niža od isparljivosti mineralnih ulja iste viskoznosti. Ta svojstva čine poli- α -alkene odličnim sirovinama za proizvodnju motornih ulja koja se mogu upotrebljavati u svim sezonama. Često se upotrebljavaju u smjesama s esterskim i mineralnim baznim uljima, pa se dobivaju maziva vrlo povoljnih karakteristika. Alkilaromatska sintetska maziva odlikuju se izvrsnim svojstvima na niskim temperaturama, pa se upotrebljavaju za proizvodnju motornih, zupčaničkih i hidrauličkih ulja te mazivih masti za primjenu na vrlo niskim temperaturama.

Esterska sintetska ulja obuhvaćaju diestere dobivene reakcijama dvobazičnih organskih kiselina s monolima. Također se odlikuju vrlo dobrim svojstvima na niskim temperaturama i niskom isparljivošću. Zbog toga se često upotrebljavaju u smjesama s mineralnim uljima za motorna i kompresorska ulja i kao mazive masti za primjenu na niskim temperaturama.

Sintetska neopoliolna esterska maziva dobivaju se reakcijama diola, triola, poliola, koji imaju samo primarne oksiskupine, s jednobazičnim organskim kiselinama (neopoliolnih estera), obično pentaeritritola, neopentilglikola ili trimetilolpropana i masnih kiselina sa 5-10 ugljikovih atoma u molekuli.

Stabilnost je neopoliolnih estera na visokim temperaturama bolja nego diestera, a indeks viskoznosti je nešto niži. Ostala su im svojstva podjednaka. Sintetski se neopoliolni esteri često upotrebljavaju u smjesama s drugim sintetskim, a i s mineralnim uljima, pa se dobivaju maziva povoljnih i uravnoteženih svojstava, pogodna za primjenu u vrlo širokom području temperatura. Danas se mnogo upotrebljavaju u proizvodnji motornih ulja za mlazne motore. Osim toga, oni su i komponente sintetskih i polusintetskih automobilskih motornih ulja, zupčaničkih i kompresorskih ulja i mazivih masti.

Sintetska fosfatna esterska maziva mnogo su otpornija prema vatri nego mineralna ulja, pa se upotrebljavaju kao teškoza-

paljive tekućine u hidrauličkim sustavima aviona i u industriji gdje postoji opasnost od požara. Osim nepovoljne ovisnosti viskoznosti o temperaturi, ostala su im maziva svojstva dobra. Imaju nisko stišće. Osrednje su postojana prema hidrolizi i kompatibilna s mineralnim uljima. Dosta se upotrebljavaju za podmazivanje kompresora koji rade na tako visokim temperaturama da bi se maziva kad bi bila mineralna mogla zapaliti i eksplodirati.

Sintetska poliglikolna (polieterska) maziva mogu biti u vodi topljiva ili netopljiva. Jedna je od glavnih njihovih prednosti što se na visokim temperaturama isparuju bez taloga. Ovisnost im je viskoznosti o temperaturi povoljna i ne miješaju se s mineralnim uljima. Najviše se upotrebljavaju za hidrauličke kočnice motornih vozila. Osim toga, vodotopljiva se maziva upotrebljavaju u obradbi metala i kao teško zapaljiva hidraulička ulja, dok se netopljiva u vodi upotrebljavaju za podmazivanje zupčanih prijenosnika, kompresora rashladnih postrojenja s freonom R 12 (diklordifenilmetanom) i propanom, te kao specijalna ulja za hidrauličke pogone.

Silikonska maziva linearno su strukturirani polimeri alkil-siloksanskog i arilsiloksanskog reda. Svojstva su im određena molekularnom masom i sastavom postranih lanaca molekula. Najčešće su ti lanci od metilnih i fenilnih skupina.

Silikonska se maziva odlikuju vrlo malom ovisnosti viskoznosti o temperaturi (indeks viskoznosti iznosi 300 i više). Imaju nisku točku tečenja, a na niskim temperaturama malu viskoznost. Kemijski su inertna, nisu otrovna, vatrootporna su i vodoodbojna, a imaju nisku isparljivost. Stabilna su prema oksidaciji i djelovanju topline i do vrlo visokih temperatura. Osnovni je nedostatak silikonskih maziva mala napetost površine. Zbog toga ona pretjerano kvase okoliš ležaja, razlijevaju se i ne formiraju dobro prionuli film maziva. Osim toga, slabo štite klizne površine od trošenja i trenja, a ta se nepovoljna svojstva ne mogu bitno poboljšati ni aditivima.

UPOTREBA MAZIVA

Osnovne su prednosti mineralnih maziva što su jeftina i ekonomična i što mogu zadovoljiti većinu upotrebnih zahtjeva. Glavni je nedostatak sintetskih maziva što su 3-5 puta skuplja od mineralnih. Zbog toga je njihova upotreba ograničena na ~5% od ukupne potrošnje maziva, ali s tendencijom brzog porasta potrošnje (~10% godišnje).

Glavne se količine sintetskih maziva troše za podmazivanje kad su radne temperature tolike da se ne mogu upotrijebiti mineralna maziva (sl. 15). Da bi se i za te temperature dobila jeftinija maziva, sve se više proizvode smjese sintetskih i mineralnih maziva (tzv. polusintetska maziva). Ona su osobito važna kad su potrebna maziva niske isparljivosti i visoke postojanosti prema oksidaciji i djelovanju topline.

Kvaliteta je maziva utvrđena standardima. Također su standardizirani i neki postupci ispitivanja i kontrole kvalitete maziva.

Tako su za motorna ulja i ulja za zupčane prijenosnike u SAD mjerodavni propisi API (American Petroleum Institute), a u Evropi propisi CCMC (Committee of Common Market

Automobile Constructors). Često su za ta maziva mjerodavni i propisi američke vojske. Svojstva su motornih ulja i ulja za transmisije vozila u tim zemljama regulirana klasifikacijom SAE (Society of Automotive Engineers).

Osim zahtjeva pojedinih proizvođača hidrauličkih sustava, na kvalitetu se hidrauličkih ulja primjenjuju i propisi CETOP (Comité Européen des Transmissions Oleohydrauliques et Pneumatiques), a za kvalitetu izolacijskih ulja propisi IEC (International Electrotechnical Commission). Za mineralna maziva koja dolaze u dodir s prehrambenim proizvodima uobičajena je primjena američkih propisa FDA (Federal Drug Administration).

Metode se ispitivanja kvalitete maziva u Zapadnim zemljama mogu osnivati na propisima američkih organizacija ASTM (American Society for Testing Materials) i API, ili njemačkim propisima DIN.

Za kvalitetu maziva i njeno određivanje u SSSR i većini socijalističkih zemalja mjerodavni su propisi GOST Vijeća međusobne gospodarske pomoći (SEV). U Jugoslaviji su mjerodavni propisi JUS, ali postoje i standardi JUGOMA (Saveza društava za primjenu goriva i maziva). Naši se propisi uglavnom osnivaju na propisima ASTM, API, DIN i FDA.

Radi postizanja mjernog jedinstva (v. *Metrologija, zakonska*, TE 8, str. 496) posljednjih je godina prihvaćeno više međunarodnih standarda i metoda za određivanje kvalitete maziva ISO (International Organization for Standardization) koji su uključeni u sustav standarda SI (Standard International). Očekuje se da će se pomoću SI uskoro postići i svjetsko mjerno jedinstvo i na tom području.

Karakteristike maziva

Karakteristike maziva mjerodavne za ocjenu njihove kvalitete jesu brojčane vrijednosti nekih njihovih svojstava, što se utvrđuju ispitivanjem i neke odlike njihova ponašanja u upotrebi prema kojima se ocjenjuju njihove radne sposobnosti.

Svojstva maziva. Uz viskoznost, indeks viskoznosti i boju mazivih ulja za njihovu kvalitetu mjerodavna je njihova gustoća, točke paljenja i tečenja, tzv. brojevi neutralizacije i ukupni bazni broj, te udjeli koka i pepela.

Glavna su svojstva mazivih masti njihova konzistencija, tzv. prividna viskoznost i točka kapanja.

Gustoća mazivih ulja. Umjesto izravnog određivanja gustoće na standardnoj temperaturi (15 °C), kao i općenito u proizvodnji i preradi nafte, još se uvijek običava upotrebljavati API areometrijska metoda određivanja tzv. API težine (°API), prema izrazu

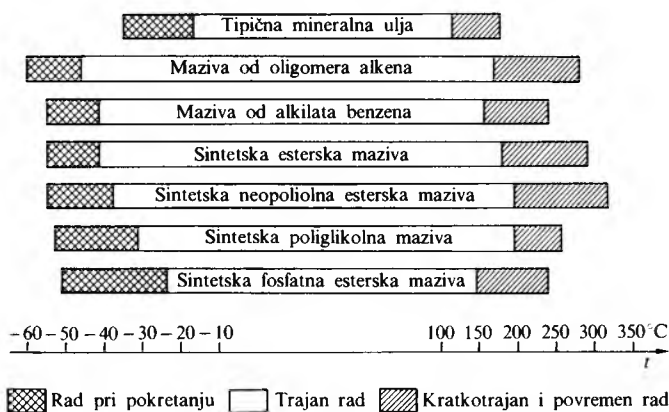
$$\text{težina (°API)} = \frac{14,5}{\gamma(60^\circ\text{F})} - 131,5, \quad (3)$$

gdje je $\gamma(60^\circ\text{F})$ gustoća na 60 °F.

Točka paljenja (plamište) mazivih ulja je temperatura na kojoj se iz njih razvija već dovoljno para da se prinošenjem izravnog plamena mogu zapaliti. Postupak i aparatura su standardizirani, jer vrijednost te karakteristike mnogo ovisi o načinu njena određivanja.

Plamišta su ulja niže viskoznosti niža, i obrnuto. O plamištu mazivih ulja ovisi mogućnost manipulacije i njihova upotrebljivost s obzirom na isparljivost na visokim temperaturama. Podatak je o plamištu važan i zbog toga što niže vrijednosti pokazuju na mogućnosti prisutnosti stranih primjesa u ulju, odnosno, ako je ulje bilo izloženo visokim temperaturama, da je već termički krekirano.

Točka tečenja mazivih ulja. Većina ulja sadrži manje ili više alkana s ravnolančanim molekulama koje na niskim temperaturama mogu kristalizirati, pa međusobnim povezivanjem kristala tvoriti strukturu koja sprečava slobodno tečenje ulja. Međutim, mehaničkim utjecajima, osobito miješanjem, ta struktura može biti razorena, pa tad ulje teče i kad je temperatura niža od temperature tečenja. Zbog toga je za upotrebnost vrijednost maziva, osobito za ulja namijenjena radu na otvorenom, viskoznost na niskim temperaturama pouzdanija informacija nego njihova točka tečenja. To vrijedi i za maziva koja se



Sl. 15. Temperaturna područja upotrebljivosti mineralnih i sintetskih maziva

upotrebljavaju na običnim temperaturama u zatvorenim prostorijama.

Broj neutralizacije određen je kao broj miligrama standardne lužine potrebne za neutralizaciju kiselina u 1 g ulja. Taj je broj važan podatak u kontroli kvalitete baznih i od njih priređenih maziva bez aditiva, te za ocjenu učinka rafinacije. Aditivi utječu na broj neutralizacije, pa je njegovo određivanje za ulja koja ih sadrže malo važno.

Ukupni bazni broj (TBN, Total Base Number) daje podatak o udjelu alkalija u mazivu koje su potrebne za neutralizaciju kiselina koje bi mogle uzrokovati koroziju, pa i podatak o daljoj upotrebljivosti maziva. Određuje se pri analizi maziva za Dieslove motore.

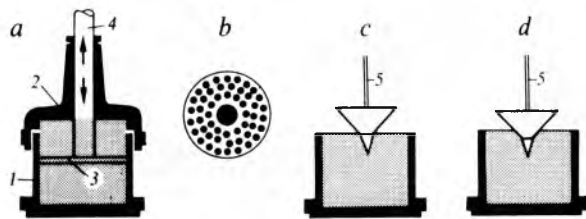
Udjel koksa je maseni udjel ostatka (u postocima) s obzirom na uzorak nakon isparavanja i pirolize maziva u standardiziranim uvjetima. Udjel je koksa u mazivu to veći što je veća njegova viskoznost. Naftenska ulja imaju manji koksni ostatak od parafinskih.

Što je rafinacija baznih ulja intenzivnija, to je udjel koksa manji. Zbog toga se udjelom koksa ocjenjuje kvaliteta rafinacije baznih ulja kao mjerilo njihove podobnosti za proizvodnju motornih ulja.

Udjel pepela je količina ostatka što se dobiva standardiziranim procesom spaljivanja ulja (oksidni pepeo), te obradom pepela sulfatnom kiselinom i ponovnim spaljivanjem (sulfatni pepeo). To je maseni udjel (u postocima) s obzirom na uzorak. Sulfatni je pepeo mjera za udjel neizgorivih sastojaka ulja.

Svježa bazna ulja ne sadrže sulfatnog pepela. Međutim, mnogi aditivi sadrže organometalne spojeve, pa je određivanje sulfatnog pepela gruba informacija o prisutnosti i koncentraciji aditiva u ulju. Udjel se sulfatnog pepela često navodi u specifikacijama pojedinih tipova mazivih ulja za provjeru potrebnog ukupnog udjela aditiva. Prevelike količine aditiva mogu biti vrlo štetne. Tako u motornim uljima mogu stvarati taloge u kompresijskom prostoru cilindara i zapečenje gornjeg prstena stapova. Premali udjel aditiva ne osigurava tražene radne karakteristike ulja. Viši udjel sulfatnog pepela pokazuje prisutnost stranih tvari u ulju, kao što su prašina, metalne čestice, koje mogu biti proizvodi trošenja i izgaranja benzinâ što sadrže antidetonatore na osnovi olovnih spojeva.

Konzistencija mazivih masti definira se intenzivnošću otpora što ga one u plastičnom stanju pružaju deformaciji djelovanjem sile. Uobičajena je mjera za to tzv. *penetracija*, prema propisu ASTM-D-217, na kojemu se osnivaju i propisi JUS (B.H.8.055 i B.H.8.056), ili *broj penetracije*, prema propisima NLGI (National Lubricating Grease Institute). Prema tim propisima penetracija se definira dubinom prodiranja opterećenog šiljka, što se mjeri standardiziranom aparaturom (sl. 16).



Sl. 16. Princip određivanja penetracije uz prethodno gnječenje. a presjek gnećilice, b ploča gnećilice, c približan položaj šiljka nakon gnječenja sa 60 udaraca, d približan položaj šiljka nakon gnječenja sa 10^4 ili 10^5 udaraca; 1 posuda, 2 poklopac, 3 ploča, 4 stapajica, 5 skala

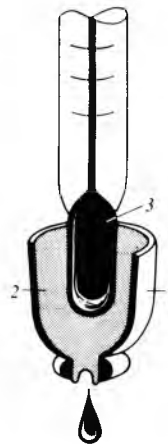
Penetracija se mazivih masti određuje bez prethodnog gnječenja ili nakon gnječenja sa 60, 10^4 ili 10^5 udaraca u gnećilici spomenute aparature. Vrijednost penetracije određena bez prethodnog gnječenja mjerodavna je za izbor mazive masti pri njenu uvođenju u sustav podmazivanja. Za mjeru se njene konzistencije uzima vrijednost nakon gnječenja sa 60 udaraca. Vrijednosti penetracije nakon 10^4 ili 10^5 udaraca služe za ocjenu mehaničke stabilnosti mazivih masti.

Prividna viskoznost mazivih masti je njihova viskoznost kad bi bile kapljevine na temperaturi mjerenja. Mazive se masti ponašaju kao newtonske tekućine, pa počinju teći tek kad

naprezanje na smicanje prekorači neku granicu. Za to potrebna sila razmjerna je prividnoj viskoznosti. Zbog toga se mjerenje prividne viskoznosti mazivih masti zasniva na njihovu protiskivanju kroz kapilarne cijevi i može se izračunati iz dimenzija tih cijevi, protoka kroz njih i upotrijebljenog tlaka.

Točka kapanja mazivih masti temperatura je pri kojoj se pod standardiziranim uvjetima zagrijavanja u standardiziranoj aparaturi (sl. 17) iz uzorka masti pojavi prva kapljica. Osim za kontrolu kvalitete to može poslužiti i za identifikaciju masti.

Sl. 17. Princip određivanja temperature kapanja. 1 grijana posudica, 2 mast, 3 termometar



Testovi za ocjenjivanje radnih sposobnosti maziva propisuju se na osnovi usporedbe rezultata dobivenih testovima s pogonskim iskustvima. Važniji su testovi: testovi oksidacijske i termičke stabilnosti, zaštite od korozije, sprečavanja pjenjenja, sprečavanja trošenja, svojstava podnošenja visokih tlakova, sklonosti emulgiranju i sposobnosti deemulgiranja (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313), te smične stabilnosti ulja s polimerima.

Osim toga, radna se sposobnost motornih, zupčaničkih i hidrauličkih ulja ispituje različitim laboratorijskim uređajima i motorima.

Slično, ocjenjivanje radne sposobnosti mazivih masti također obuhvaća testove oksidacijske stabilnosti, otpornosti prema djelovanju vode, sposobnosti zaštite strojnih dijelova od korozije, sposobnosti podnošenja velikih opterećenja, zaštite od trošenja, mehaničke stabilnosti i otpornosti prema izdvajanju ulja.

Maziva ulja i mazive masti testiraju se propisanim postupcima i u standardiziranim uređajima, te ispitivanjem njihova ponašanja u određenim tipovima motora.

Upotreba mazivih ulja

Prema namjeni maziva se ulja svrstavaju u motorna ulja, posebno za dvotaktne i brodske motore, ulja za zupčanike, kompresorska, cirkulacijska, hidraulička i turbinska ulja, ulja za klizne staze, pneumatske alate i tekstilne strojeve, transformatorska i strojna ulja, ulja za prijenos topline i procesna ulja. Međutim, bez njihove klasifikacije prema viskoznosti i zaštitnim svojstvima njihova upotrebljivost u tim područjima ne bi bila dovoljno definirana.

Motorna ulja (za četverotaktne motore) najvažnija je skupina maziva uopće. Njihova je potrošnja ~50% od ukupne potrošnje maziva.

Pretežno se proizvode od dobro rafiniranih parafinskih baznih ulja sa 5...25% aditiva. Za najteže termičke zahtjeve bazna se ulja djelomično ili potpuno zamjenjuju sintetskim uljima od oligomera alkena ili estera.

Indeks viskoznosti baznih ulja dobivenih dubokom rafinacijom vodikom može biti visok, a njihova viskoznost na niskim temperaturama niska. Ta svojstva imaju i sintetska ulja.

Da bi se postiglo povoljno podmazivanje, dobro brtvljenje između stapa i stijenki cilindra, viskoznost motornih ulja na visokim temperaturama mora biti još i dovoljno visoka. Ujedno, na niskim temperaturama ona mora biti još i dovoljno niska da bude osiguran start motora. Zbog visokih temperatura koje vladaju u motoru (200...250 °C u zoni stapnih prstena, 100...150 °C u karteru), motorna ulja moraju biti vrlo stabilna prema oksid-

daciji. Moraju spriječiti nastanak koksni i muljevitih taloga i lakova u motoru, te osigurati malo trošenje tamnih površina.

Za podmazivanje kliznih ležaja i radilice najvažnije je svojstvo motornih ulja njihova viskoznost, a za podmazivanje razvoda ventila, koljenčaste osovine i podizača (koji funkcioniraju u graničnom području podmazivanja) djelovanje aditiva. Za održavanje čistoće tarnih površina u motoru i za neutralizaciju kiselih i korodivnih proizvoda izgaranja, te održavanje čađe i drugih ostataka u suspenziji, motornim se uljima dodaju detergentski i disperzantski aditivi.

Viskoznost motornih ulja klasificirana je standardom SAE J 300 DEC 83 (tabl. 4), u kojemu su tzv. zimska ulja posebno označena simbolom W (za engl. *winter* zima). Međutim, u podmazivanju automobilskih motora u posljednje vrijeme dominiraju višegradacijska motorna ulja primjenljiva za start hladnog motora u zimskim uvjetima, s dovoljno velikom viskoznosti na visokim temperaturama. Takva svojstva ulja čini izlišnim njihovu sezonsku izmjenu. Gradacije viskoznosti SAE koje općenito zadovoljavaju u evropskim klimatskim prilikama jesu 15W...40 i 15W...50, a za hladnija područja 10W...40 i 10W...50.

Tablica 4
KLASIFIKACIJA MOTORNH ULJA SAE J 300 DEC 83
PREMA VISKOZNOSTI

Gradacija viskoznosti SAE	Maksimum dinamičke viskoznosti po ASTM D 2502		Kinematička viskoznost po ASTM D 445 na 100 °C		Stabilna točka tečenja po FTM 791B °C	Granična temperatura transportabilnosti po ASTM D 3829 °C
	mPa s	na °C	mm ² /s najmanje	najviše		
0W	3250	-30	3,8	—	—	-35
5W	3500	-25	3,8	—	-35	-30
10W	3500	-20	4,1	—	-30	-25
15W	3500	-10	5,6	—	—	-20
20W	4500	-5	5,6	—	—	-15
25	5000	—	9,3	—	—	-10
20	—	—	5,6	9,3	—	—
30	—	—	9,3	12,5	—	—
40	—	—	12,5	16,3	—	—
50	—	—	16,3	21,9	—	—

Proizvođači Diesellovih motora još uvijek pretežno preporučuju monogradacijska motorna ulja, ali se u posljednje vrijeme ne isključuje ni upotreba višegradacijskih, slično kao i za Ottove motore.

Od motornih se ulja sve više preporučuju ulja gradacije viskoznosti SAE 10W...30 i SAE 10W...40, jer se zbog manje viskoznosti postiže uštede goriva do 5%, osobito u uvjetima gradske vožnje.

Suvremena se klasifikacija motornih ulja prema drugim njihovim svojstvima temelji na udjelu aditiva u ulju. Osnova joj je klasifikacija API. Danas ona obuhvaća dvije temeljne skupine: ulja za Ottove (tabl. 5) i za Diesellove motore (tabl. 6).

Tablica 5
KLASIFIKACIJA API ULJA ZA PODMAZIVANJE
OTTOVIH MOTORA

Oznaka servisa	Doba proizvodnje motora	Režim rada i potrebni sastav
SA		Blagi uvjeti; ne treba posebne zaštite; mineralna ulja bez aditiva
SB		Nominalna opterećenja; mineralna ulja s malo aditiva protiv trošenja, korozije i oksidacije
SC	do 1967.	Mineralna ulja s aditivima protiv trošenja, korozije, oksidacije i taloženja
SD	1968—1970.	Mineralna ulja s aditivima kao SC, ali jačeg djelovanja
SE	od 1972.	Mineralna ulja s aditivima kao SC, ali jačeg djelovanja nego u uljima SD
SF	od 1980.	Mineralna ulja s aditivima kao SC, s većom zaštitnom moći nego ulja SE, koja sprečavaju tvorbu lakova i zgušnjavanje

Tablica 6
KLASIFIKACIJA API ULJA ZA PODMAZIVANJE
DIESELOVIH MOTORA

	Doba primjene	Specifikacija	Glavna obilježja radnog režima
CA	Od četrdesetih godina		Blagi do umjereni uvjeti; visokokvalitetna goriva; normalno nabijanje; minimalna zaštita od korozije i taloženja
CB	Od 1949.	MIL-L-2104 A (Suplement 1)	Umjereni uvjeti; nižekvalitetna goriva; normalno punjenje; zaštita od korozije i taloženja na visokim temperaturama
CC	Od 1964.	MIL-L-2104 B	Umjereno teški do teški uvjeti; bez prednabijanja i s lakim nabijanjem; zaštita od taloženja i korozije
CD		MIL-L-2104 C i Caterpillar Series 3	Teški uvjeti; normalno i turbo-prednabijanje; zaštita od trošenja, korozije i taloženja na visokim temperaturama

Za testiranje ulja iz prve skupine propisane su metode MS Sequence Tests IIB, IIC, IID, IIIC i IIID na motorima Oldsmobile VC i VD i motorima Ford, te CRC L-38 na jednocilindarskom motoru CLR. Za testiranje ulja iz druge skupine propisane su metode Caterpillar 1-H2, 1-D, 1-G2 na jednocilindarskom Dieselu motoru.

Za evropske prilike, međutim, te metode nisu najpovoljnije, a osim toga su i skupe. Zbog toga su u CCMC (1983) izrađeni prijedlozi evropskih ekvivalenata tim specifikacijama. Ti prijedlozi obuhvaćaju klase ulja za Ottove motore CCMC G1, CCMC G2 i CCMC G3, koje približno odgovaraju klasama API SE, API SF i klasi niskoviskoznih ulja API SF. Za testiranje tih ulja predviđaju se ispitivanja njihovih zaštitnih svojstava prema MS Sequence IID, IIID i VD na motorima Petter W1 ili L-38, Ford-Cortina, Fiat 132, DB OM 616, ispitivanje njihove stabilnosti prema smicanju na dizelskom injektoru, a isparljivosti na visokim temperaturama prema metodi DIN 51581.

Za podmazivanje Diesellovih motora CCMC je predložio (1980) specifikacije monogradacijskih i višegradacijskih ulja i ulja za motore bez prednabijanja i s prednabijanjem. Ti propisi uključuju i testiranje na motorima Petter AVB ili MWM »B«, FIAT 600 D, DB OM 616, Petter W1 ili CLR-L-38 i Volvo TD 120 A, te ispitivanje stabilnosti prema smicanju također dizelskim injektorom. CCMC je predložio (1983) najnoviju specifikaciju motornih ulja za Diesellove motore, koja još nije prihvaćena. Ona obuhvaća klase CCMC PD1 (za putnička vozila s Diesellovim motorom), te CCMC D1 i CCMC D3 (za teretna vozila), koje približno odgovaraju klasama API CD/SE,

Tablica 7
KLASIFIKACIJE MOTORNH ULJA GOST I SEV
PREMA PRIMJENI

SEV-RS-2976-71	GOST 1749-72	Motori		Odgovarajući API 1970
A	A	Neopterećeni Ottovi i Diesellovi		SB
B	B ₁	Umjereno opterećeni	Ottovi	SC
	B ₂		Diesellovi	CA
C	V ₁	Srednje opterećeni	Ottovi	SD
	V ₂		Diesellovi	CB
D	G ₁	Visoko opterećeni	Ottovi	SE
	G ₂		Diesellovi	CC
E	D	Visoko opterećeni Diesellovi motori; teški uvjeti		CD
F	E	Sporohodni Diesellovi motori; teška goriva s udjelom sumpora do 3,5%		—

MIL L-46152A i MIL L-210/C. U toj je specifikaciji predviđena i klasa CCMC D2 koja još nije potpuno definirana.

Osim specifikacija CCMC, u zemljama se Zapadne Evrope upotrebljavaju i klasifikacije motornih ulja što su ih izradili proizvođači motora, a u socijalističkim zemljama već spomenute klasifikacije GOST (tabl. 7).

Ulja za dvotaktne motore. Upotreba je dvotaktnih motora vrlo raširena za pogon malih motorkotača, motornih pila, agregata za proizvodnju električne energije i izvanbrodskih motora za čamce.

Specifični problemi u radu dvotaktnih motora koje, uz ograničenje trenja, treba riješiti podmazivanjem jesu: tvorba taloga u kompresijskom prostoru i ispušnim kanalima, te premoštenje svjećica, što uzrokuje gubitak korisne snage i zastajanje. Za suzbijanje tih štetnih pojava uljima se za dvotaktne motore dodaju aditivi za održavanje čistoće motora i sprečavanje taloženja, kao što su kalcijskobarijski i magnezijски sulfonati. U uljima za visoko opterećene izvanbrodske motore dobro su se pokazali tzv. bespelní detergentni aditivi koji izgaraju bez čvrstog ostatka.

Ulja za podmazivanje dvotaktnih motora najčešće se uvode u motore pomiješana s gorivom. Udjel maziva iznosi 1...10%, a najčešće 1...2%. Da bi se olakšalo otapanje ulja u rezervoarima, često se ulju dodaje 10...20% lakih frakcija nafte.

Ulja za brodske motore. To su ulja za podmazivanje pogonskih motora većih brodova. To su sporohodni i srednjohodni Dieselovi motori. Prvi su dvotaktni s križnom glavom.

mulirati ulja za srednjohodne motore, jer ona moraju zadovoljavati dosta suprotnih zahtjeva. Za podmazivanje sporohodnih brodskih motora upotrebljavaju se dobro rafinirana cirkulacijska ulja s aditivima protiv oksidacije i korozije.

Ulja za zupčanike. Režim je podmazivanja zupčanih prijenosnika složen, jer vladaju uvjeti i hidrodinamičkog i elasto-hidrodinamičkog i mješovitog podmazivanja. Samo se među bokovima zubi teži uspostavljanju potpunog elasto-hidrodinamičkog podmazivanja, i to filmom maziva koji je 3...5 puta deblji od srednje hrapavosti tarnih površina. Režimi podmazivanja zupčanih ovisе o tipu zupčanih. Tako je udjel trenja klizanja u ukupnom trenju među zubima čelnih zupčanih najmanji, među zubima hipoidnih mnogo veći, a među zubima pužnih zupčanih taj je udjel najveći.

Uz viskoznost i indeks viskoznosti na izbor zupčaničkih ulja utječu točka tečenja i plamište, njihova sposobnost podnošenja visokih tlakova, zaštite od trošenja, zaribavanja, korozije i oksidacije, pospešivanja dobivanja kvalitetnih površina zubnih bokova, odvajanja zraka, ali i njihov utjecaj na brtvene materijale.

Klasifikacija zupčaničkih ulja obuhvaća dvije osnovne skupine. Jednu od njih čine ulja za automobilske zupčane prijenosnike, a drugu ulja za industrijske zupčane prijenosnike.

Ulja za automobilske zupčane prijenosnike klasificirana su prema SAE (tabl. 8) po viskoznosti na temperaturi od 100 °C i po najvažnijim temperaturnim značajkama (među tima i po temperaturama na kojima viskoznost ulja doseže 150 kPa).

Tablica 8
KLASIFIKACIJA ULJA ZA AUTOMOBILSKE ZUPČANE PRIJENOSNIKE

Značajka		Indeks viskoznosti									
		SAE							MIL-L-2105 C		
		70 W	75 W	80 W	85 W	90	140	250	75 W	80 W ...90	85 W ...140
Kinematička viskoznost na 100 °C prema ASTM D 445, mm ² /s	najmanja	4,1	4,1	7,0	11,0	13,5	24,0	41,0	4,1	13,5	24,0
	najveća	—	—	—	—	24,0	41,0	—	—	24,0	41,0
Najviša temperatura na kojoj je dinamička viskoznost 150 kPa s prema ASTM D 2983, °C		−55	−40	−26	−12	—	—	—	−40	−26	−12
Točka tečenja, najviša, °C		—	—	—	—	—	—	—	−45	−35	−20
Plamište, najniže, °C		—	—	—	—	—	—	—	150	165	180

Goriva su za brodske motore teška plinska ulja s visokim udjelom asfalta i pepela, pa u kompresijskom prostoru motora nastaje mnogo čvrstih proizvoda izgaranja. Ta goriva mogu sadržati i mnogo sumpora, pa njihovim izgaranjem može nastati i mnogo kiselih korozivnih proizvoda. Zbog toga su uvjeti podmazivanja brodskih motora teški. Suvremeni se brodski motori konstruiraju s povećanom snagom po jedinici obujma cilindara, pa uz maksimalno opterećenje temperatura stijenki cilindara iznosi ~180 °C. Osim toga, brodski motori često rade s opterećenjem manjim od maksimalnoga, pa se tada zbog nižih temperatura povećava taloženje, a s tim i korozijsko trošenje košuljica cilindara i stapnih prstena.

Zbog toga sporohodni brodski motori imaju podmazivanje cilindara i karterskog mehanizma odvojeno od ostalog podmazivanja, dakako, različitim uljima. Premda se ponekad za podmazivanje srednjohodnih brodskih motora upotrebljava samo jedna vrsta ulja, neki od njih imaju dvojne sustave podmazivanja.

Ulja za brodske motore moraju zadovoljavati i druge vrlo teške zahtjeve. U prvom redu ona moraju imati veliku moć neutralizacije (tako je ukupni bazni broj cilindarskih ulja za brodske motore 40...100, najčešće ~70, a ulja za srednjohodne motore imaju broj neutralizacije obično 30...40), zaštitu od korozije i trošenja, te jaka detergentna i dispergentna svojstva. Njihova isparljivost mora biti malena, a termička stabilnost velika. Posebno ulja za srednjohodne brodske motore i ulja za karterske mehanizme sporohodnih brodskih motora moraju imati veliku sposobnost odvajanja vode. Osobito je teško for-

Ta su ulja obuhvaćena klasifikacijom API (tabl. 9) kao maziva za zupčanike motornih vozila, a označuju se kraticom GL (od engleskoga Gear Lubricant, tj. mazivo za zupčanike).

Uz navedena svojstva od tih se ulja traži da u svim uvjetima dopuštaju lako rukovanje mjenjačem brzina i da im je utjecaj na potrošnju goriva što povoljniji. Takva su višegradacijska ulja za transmisije SAE 80W...90 i SAE 85W...145 standardizirana propisima MIL.

Tablica 9
KLASIFIKACIJA API ULJA ZA ZUPČANIKE MOTORNIH VOZILA

Oznaka	Specifikacija ulja	Vrste zupčanih
GL-1	Mineralna ulja s inhibitorima oksidacije i korozije i s depresantima stiništa	Spiralno-konični i pužni, vrlo mala opterećenja
GL-2	Kao GL-1, ali s dodatkom aditiva protiv trošenja	Pužni, veća opterećenja
GL-3	Kao GL-2, ali s dodatkom EP-aditiva	Spiralno-konični, umjereni i teški uvjeti
GL-4	MIL-L-2105, C.S.3.000 A s EP-aditivima	Hipoidni, bez udarnih opterećenja u mjenjačima vozila
GL-5	MIL-L-2105 B, MIL-L-2105 C s EP-aditivima	Hipoidni, za diferencijale vozila, teški uvjeti i udarna opterećenja
GL-6	FORD WSW M2C 105 A s EP-aditivima	Hipoidni, velike brzine, uvjeti teži nego GL-5

Od EP-aditiva za proizvodnju automobilskih zupčaničkih ulja danas se skoro jedino upotrebljavaju spojevi sumpora i fosfora. Osim toga, za mjenjače se upotrebljavaju praktički samo ulja SAE 80 koja odgovaraju standardu API GL-3 i API GL-4 (MIL-L-2105), a za diferencijale SAE 90 prema API GL-5 (MIL-L-2105 B) i SAE 80W-90 (MIL-L-2105 C). Ulja koja odgovaraju standardu API GL-5 nisu pogodna za podmazivanje mjenjača sa sinkronizacijskim prstenom od obojenih metala, pa klasifikacijska unifikacija ulja za mjenjače i diferencijale nije racionalna.

Ulja za industrijske zupčane prijenosnike klasificirana su prema viskoznosti standardom ISO 3448-75, koji je u nas prihvaćen kao JUS B.H.0.511 (tabl. 10), gdje oznaka VG (viscosity grade) znači stupanj viskoznosti. Za primjenu zupčaničkih ulja mjerodavna je klasifikacija udruženja AGMA (American Gear Manufacturers Association). Ona ima dvije skupine gradacija djelomično usklađenih (tabl. 11) s klasifikacijama ulja prema viskoznosti što su u upotrebi. Te su skupine: gradacija RO za ulja koja sadrže samo aditive za zaštitu od rđanja i oksidacije i gradacija EP s EP-aditivima (koja obuhvaća i dvije gradacije zamašćenih ulja s oznakom Comp., prema engl. *compounded* pomiješan).

Tablica 10

KLASIFIKACIJA INDUSTRIJSKIH ULJA PREMA VISKOZNOSTI
ISO 3448-75; JUS B.H.0.511

Kinematička viskoznost na 40 °C, mm ² /s		Broj viskoznosti ISO (VG)	Kinematička viskoznost na 40 °C, mm ² /s		Broj viskoznosti ISO (VG)
najmanja	najveća		najmanja	najveća	
1,98	2,42	ISO VG 2	61,2	74,8	ISO VG 68
2,88	3,52	ISO VG 3	90	110	ISO VG 100
4,14	5,06	ISO VG 5	135	165	ISO VG 150
6,12	7,48	ISO VG 7	198	242	ISO VG 220
9,00	11,0	ISO VG 10	288	352	ISO VG 320
13,5	16,5	ISO VG 15	414	508	ISO VG 460
19,8	24,2	ISO VG 22	612	748	ISO VG 680
28,8	35,2	ISO VG 32	900	1100	ISO VG 1000
41,4	50,6	ISO VG 46	1350	1650	ISO VG 1500

U industriji se pretežno upotrebljavaju čelni zupčanci s ravnim i kosim zubima koji rade na temperaturi od 60-80 °C. Zbog toga se za njihovo podmazivanje upotrebljavaju ulja s blagim aditivima za zaštitu od oksidacije i korozije i blagim EP-aditivima. U upotrebi su i pužni industrijski prijenosnici; za njihovo podmazivanje potrebna su blago legirana ili zamašćena maziva ulja velike viskoznosti.

Za podmazivanje industrijskim zupčaničkim uljima upotrebljavaju se uljne kupelji, cirkulacijski sustavi ili uređaji za raspršivanje maziva po bokovima zubi.

Tablica 11

USPOREDBA KLASIFIKACIJA AGMA, ISO, ASTM I SAE
ZUPČANIČKIH I MOTORNIH ULJA PO VISKOZNOSTI

AGMA		ISO	ASTM	SAE	
RO	EP i Comp.			motorna	transmisijska
1		VG 46	C 46		
2	2 EP	VG 68	C 68	20	
3	3 EP	VG 100	C 100	30	
4	4 EP	VG 150	C 150	40	80
5	5 EP	VG 220	C 220	50	90
6	6 EP	VG 320	C 320	60	
7	7 EP	VG 460	C 460	70	140
	7 Comp.				
8	8 EP	VG 680	C 680		
	8 A Comp.	VG 1000	C 1000		
9	9 EP	VG 1500	C 1500		250

Kompresorska ulja. Uz ograničavanje trenja i trošenja osnovni su zadaci kompresorskih ulja brtvljenje kompresijskog prostora i, donekle, hlađenje. Međutim, uvjeti su podmazivanja dosta raznoliki, pa se moraju upotrijebiti i različita kompresorska ulja, u prvom redu zbog različitih tipova kompresora. Najteži su uvjeti podmazivanja visokotlačnih stapnih kompresora, sred-

njeteških vijčanih i rotacijskih kompresora, a najlakši turbo-kompresora. Osim toga, na potrebna svojstva mazivih ulja utječu i svojstva plinova koje treba komprimirati. Tako su, npr., za podmazivanje kompresora za ugljikovodične plinove, kao što su zemni i rafinerijski plinovi, potrebna polialkilglikolna ulja, za ugljik(IV)-oksid medicinska bijela ulja, dok za podmazivanje kompresora za kisik nema prikladnih maziva. Kompresori za kisik imaju specijalne sustave suhog brtvljenja.

Ipak, najviše kompresora služi za komprimiranje zraka, a oni se podmazuju mineralnim kompresorskim uljima. Tada je, dakako, vrlo važna oksidacijska stabilnost ulja. Zahtjevi su s obzirom na tu stabilnost i otpornost ulja prema tvorbi čvrstih ostataka i taloga na visokim temperaturama to teži što je viša temperatura komprimiranog zraka. Opasnost od požara i eksplozije u sustavima komprimiranog zraka najviše ovisi o toj stabilnosti i sklonosti ulja koksiranju. Tim opasnostima doprinose i čestice željezo-okside, jer one ubrzavaju starenje i snižuju temperaturu samozapaljenja ulja pod tlakom. Zbog toga se ulja za kompresore za zrak proizvode od dobro rafiniranih baznih ulja i antioksidantnih i detergentnih aditiva.

Važnu skupinu kompresorskih ulja čine i ulja za kompresore rashladnih postrojenja i uređaja. Uz povoljnu viskoznost na niskim temperaturama, ona moraju zadovoljiti i zahtjeve ponašanja prema rashladnom mediju. S obzirom na to razlikuju se topljiva i netopljiva ulja u rashladnom mediju. Za podmazivanje tih kompresora najprikladnija su dobro rafinirana naftenska ulja, slična bijelim uljima, bez aditiva. Da bi se zadovoljili zahtjevi za to podmazivanje, parafinska ulja moraju biti sasvim očišćena od čvrstih parafina. Prikladnost se parafinskih ulja za podmazivanje kompresora rashladnih postrojenja provjerava određivanjem netopljivog ostatka u freonu R-12. Aditivi se ne dodaju tim uljima, jer mogu reagirati s rashladnim medijem, uz nastanak proizvoda degradacije. Osim tih, upotrebljavaju se i polusintetska, a i sintetska ulja s alkilaromatskim dodacima.

U kompresorska se ulja ubrajaju i ulja za podmazivanje vakuumskih pumpa. To mogu biti ulja za kompresore za zrak, ali su povoljnija ulja veće viskoznosti, bez lakših frakcija. Za podmazivanje pumpa za visoki vakuum potrebna su specijalna mineralna ulja vrlo uska reza destilacije. Korisni su dodaci aditiva protiv oksidacije i termičke razgradnje.

Cirkulacijska ulja obuhvaćaju, strogo uzevši, sva maziva ulja kojima se podmazuje pomoću sustava za centralizirano razvođenje ulja do mjesta podmazivanja i koje se vraća kroz aparate za čišćenje i hlađenje u spremnik. Takvi sustavi mogu sadržati od nekoliko desetaka litara do 100 m³ ulja. Međutim, mnoga cirkulacijska ulja imaju specifičnu namjenu, pa se prema njoj i izdvajaju u posebne skupine (npr. motorna, turbinska ulja).

Zajedničko je svim tim uljima što im stabilnost prema oksidaciji mora biti dobra, što moraju dobro odvajati zrak i vodu i dobro štiti od korozije. Zbog toga se proizvode od dobro rafiniranih baznih ulja parafinskog i naftenskog tipa i aditiva protiv oksidacije i za zaštitu od korozije, a mogu im se dodati i aditivi za zaštitu od trošenja. Proizvode se u više gradacija viskoznosti propisanih standardom ISO 3448 (u nas JUS B.H.0.511).

Hidraulička ulja služe za prijenos snage u hidrauličkim sustavima. Njihova potrošnja iznosi 10-15% ukupne potrošnje maziva. Specifičnost im je što se od njih u nekim prilikama traži vatrootpornost da bi se spriječio požar ako se rasprše po okolišu. S obzirom na to mogu se svrstati u mineralna hidraulička ulja i vatrootporne hidrauličke tekućine.

Mineralna hidraulička ulja sličnog su sastava kao ostala mineralna maziva ulja. Zahtjevi se za kvalitetu tih ulja brzo povećavaju s razvojem hidrauličkih sustava. Tako su sustavi konstruirani do 1970. godine radili s tlakovima od 12-20 MPa, a danas se grade i s tlakovima od 45-60 MPa. Uz te tlakove treba računati s dvostrukom do trostrukom viskoznošću s obzirom na vrijednosti pod atmosferskim tlakom. Također se i radne temperature hidrauličkih ulja u suvremenim hidrauličkim sustavima povećavaju (u sustavima konstruiranim do 1970. godine održavale su se na ~60 °C, a danas na ~80 °C), tako da se predviđa da će se s daljim razvojem povećati do 100 °C,

možda i do 120 °C. I brzine su recirkulacije hidrauličkih ulja danas mnogo veće.

Od suvremenih se mineralnih hidrauličkih ulja traži zaštita od trošenja i zaribavanja pumpa hidrauličkih sustava pod visokim tlakovima, a to se utvrđuje specifikacijama. Takve su npr. specifikacije poduzeća Denison, Cincinnati Milacron, Sperry Vickers, te standard DIN. Također je uvedeno i više metoda ispitivanja tog svojstva, npr. na hidrauličkim klipnim i centrifugalnim pumpama (Denison), rotacijskim krilnim pumpama (Sperry Vickers), prema ASTM D 2882, a u Evropi na aparatu FZG, što je i standardizirano propisom DIN 51 354, te na aparatu sa četiri kugle.

Također se od suvremenih mineralnih hidrauličkih ulja traži stabilnost prema hidrolizi, termička stabilnost, stabilnost prema oksidaciji, sposobnost deemulgiranja i zaštite od rđanja, u skladu s propisima ASTM (što se utvrđuje ispitivanjima ASTM D 2619, D-130, D-943, D-1401 i D-665), te sposobnost deaeracije prema DIN 51 381. Međutim, rezultati tih ispitivanja još nisu potpuno korelirani s iskustvima prakse, pa se i dalje intenzivno traže djelotvornije formulacije hidrauličkih ulja i metode njihova ispitivanja.

Mineralna hidraulička ulja proizvode se od dobro rafiniranih baznih ulja parafinskog tipa i aditiva potrebnih za postizanje navedenih i drugih svojstava, osobito za sprečavanje korozije, oksidacije, pjenjenja, za poboljšanje indeksa viskoznosti, snižavanje točke tečenja i ograničavanje trošenja i zaribavanja dijelova hidrauličkih pumpa pod visokim tlakovima. Uz zadovoljavanje spomenutih tehničkih zahtjeva, od mineralnih se hidrauličkih ulja traži da budu jeftina i da im je trajnost velika (mogu trajati 5 i više godina).

Vatrootporne hidrauličke tekućine upotrebljavaju se umjesto mineralnih hidrauličkih ulja, npr. u rudnicima, željezarama, valjaonicama, avionima. To su emulzije, otopine glikola u vodi i bezvodne vatrootporne hidrauličke tekućine.

Od emulzijskih hidrauličkih tekućina osobito su vatrootporne *emulzije ulja u vodi* (v. *Emulgiranje*, TE 5, str. 313). Dalje su im prednosti što su jeftine i neotrovne. Sposobnost im je podmazivanja, međutim, relativno slaba. *Emulzije vode u ulju* su teže zapaljive od mineralnih ulja, ali im je vatrootpornost ipak manja nego u emulzija ulja u vodi. Prednost im je u usporedbi s emulzijama ulja u vodi što bolje podmazuju. Ostala su im svojstva podjednaka.

Glavna je prednost glikolnih otopina kao hidrauličkih tekućina u tome što su izvanredno vatrootporne. Bezvodne su vatrootporne hidrauličke tekućine fosfatni esteri i klararomatski spojevi. Prvi se upotrebljavaju u avionskim hidrauličkim sustavima. Vatrootpornost je drugih veća, ali njihova toksičnost čini njihovu primjenu opasnom.

Turbinska ulja služe za podmazivanje i hlađenje ležaja i, osim u vodnim turbinama, za prijenos snage u regulacijskim uređajima turbine. Vodne turbine imaju odvojene sustave za prijenos snage u regulacijskim uređajima. Iako je termičko opterećenje vodnih turbina mnogo manje nego parnih, i za njihovo se podmazivanje upotrebljavaju ista ulja, zbog njihove sposobnosti odvajanja vode.

Od turbinskih se ulja u prvom redu traži velika trajnost, tj. velika otpornost prema starenju. U sustavima koji se lako održavaju mogu besprijekorno funkcionirati duže od 25 godina. Za to je potrebna velika stabilnost prema oksidaciji. Budući da su ta ulja u direktnom kontaktu s parom ili vodom na višim temperaturama, važna je i njihova sposobnost odvajanja vode, tako da to svojstvo nije na štetu njihove sposobnosti odvajanja zraka.

Da bi se odvojila voda iz turbinskih ulja, nije dovoljan samo tome prilagođeni sastav ulja, već i dovoljno dugo vrijeme zadržavanja ulja u spremnicima cirkulacijskih sustava. Zbog toga trajanje recirkulacije iznosi ~8 h.

Za proizvodnju turbinskih ulja upotrebljavaju se visokorafinirana parafinska bazna ulja visokog indeksa viskoznosti, inhibitori oksidacije, najčešće 2,6-di(*terc*-butil)-*p*-krezol, i male količine aditiva i deemulgatora. Njihove su gradacije viskoznosti najčešće ISO VG 32 i ISO VG 46, rjeđe (ako se ujedno moraju

podmazivati i zupčani prijenosnici) ISO VG 68. Stabilnost im se prema oksidaciji ocjenjuje metodom ASTM D-943.

Ulja za klizne staze maziva su za sprečavanje skokovitog gibanja (tzv. stick-slipa) alata ili izratka u radu alatnih strojeva s kliznim stazama. Ta ulja sadrže modifikatore koji smanjuju razlike koeficijenta statičkog i kinetičkog trenja, što je uzrok skokovitog gibanja.

Ulja za pneumatske alate služe za podmazivanje dijelova alata s pogonom na komprimirani zrak. Proizvode se od baznih ulja i EP-aditiva, aditiva za suzbijanje korozije, emulgantnih i disperzantnih aditiva za vezanje vode koja u alate dopijeva sa zrakom i pare što se kondenzira u cilindrima pri ekspanziji.

Ulja za tekstilne strojeve obuhvaćaju ulja za podmazivanje i procesna ulja za tekstilnu industriju.

Skupinu ulja za podmazivanje tekstilnih strojeva čine tzv. isperiva i tzv. nekapljiva ulja. Pod isperivim uljima razumijevaju se ulja koja se mogu, ako pri podmazivanju dopiju na tekstilne izratke, tako isprati da nemaju negativnog utjecaja na bojanje tekstila. Ona sadrže emulgatore i masna ulja koja olakšavaju ispiranje. Nekapljiva ulja ne mogu zbog svoje konzistencije dospjeti na izratke. Ona sadrže viskopolimerne spojeve. Procesna ulja za tekstilnu industriju služe u proizvodnji i preradbi umjetnih vlakana da bi se postigla mekoća i podatnost proizvoda, te olakšala njihova preradba.

Ulja za ležaje brzohodnih vretena predilica moraju biti isperiva, niskoviskozna, s gradacijom ISO VG 10 ili ISO VG 15, a za podmazivanje tkalačkih stanova isperiva i nekapljiva veće viskoznosti, najčešće ISO VG 100 i ISO VG 150. Viskoznost procesnih ulja za tekstilnu industriju mora biti niska. Ona se proizvode od dobro rafiniranih parafinskih i naftenskih baznih ulja. Od aditiva sadrže samo emulentne aditive. Od istih se ulja proizvode i isperiva i nekapljiva ulja s navedenim aditivima protiv starenja i korozije.

Transformatorska ulja (v. *Elektrotehnički materijali*, TE 5, str. 85) izolacijski su i rashladni mediji za transformatore i sklopke. Od njih se traži velika trajnost (20 i više godina), pa i otpornost prema starenju mora biti vrlo velika. Imaju stinište niže od -30 °C, najčešće -45 °C, a viskoznost 18...25 mm²/s (20 °C). Da bi se postigla ta svojstva, transformatorska se ulja proizvode od dobro rafiniranih naftenskih baznih ulja i inhibitora oksidacije, najčešće sa ~0,3% 2,6-di(*terc*-butil)-*p*-krezola. Za njihovu je primjenu mjerodavan JUS o kvaliteti transformatorskih ulja, koji obuhvaća i metode ispitivanja (prema IEC 474).

Strojna ulja služe za podmazivanje ležaja, zglobova, radilica i zupčanika. Kad su uvjeti podmazivanja blagi (radne temperature ~50 °C, umjerena opterećenja) upotrebljavaju se bazna ulja naftenskog tipa bez ikakvih dodataka. Za rad na višim temperaturama i kad se od njih traži veća trajnost, ona moraju biti stabilnija prema oksidaciji. To se postiže boljom rafinacijom i dodavanjem potrebnih aditiva. Pri mješovitom trenju, kad se često mijenja smjer vrtnje ili se stroj često zaustavlja i pokreće, dodaju se i aditivi protiv trošenja, a kad se pojavljuju velika udarna opterećenja, još i EP-aditivi. Prema viskoznosti strojna se ulja svrstavaju u vretenska, ležajna i cilindarska ulja.

Vretenska ulja služe za protočno podmazivanje i podmazivanje uljnim kupeljima kad se ne traži velika postojanost, kao što je npr. podmazivanje lako opterećenih ležaja. Takvo je podmazivanje vrlo često u procesnoj tehnici.

Ležajna ulja služe za protočno podmazivanje ležaja zupčanika i mehanizama u blagim uvjetima, bez češćeg zaustavljanja i promjena smjera vrtnje. Prema viskoznosti svrstavaju se u laka, srednja i teška.

Cilindarska ulja upotrebljava se za protočno podmazivanje cilindara, brtvi i razvodnika parnih strojeva, te ležaja i zupčanika koji rade na visokim temperaturama (do 200 °C). Za dobro podmazivanje u vlažnom okolišu i u prisutnosti vode i pare mogu biti zamašćena masnim uljima.

Ulja za prijenos topline. Prednosti su mineralnih ulja kao medija za prijenos topline toliko velike da se za posljednjih 20 godina sve više upotrebljavaju.

Ona omogućuju točno održavanje temperatura grijanih mjesta, a održavanje je takvih sustava, zagrijavanje i njihovo upravljanje jednostavno. Do temperatura od 320 °C nema opasnosti od njihove termičke degradacije, nisu korozivna, neotровна su, a na niskim se temperaturama ne smrzavaju, pa nema opasnosti od pucanja cijevovoda i posuda. Manje su opasna od pare, viskoznost im je dovoljno niska, a specifična toplota na visokim temperaturama dovoljno velika. Međutim, iznad 360 °C kreiraju se uz koksiranje, što smanjuje prolaz topline i uzrokuje pregrijavanje uz dalje koksiranje. Zbog toga se smanjuje plamništvo ulja, što ga uzrokuje lakši proizvodi krekiranja. Za poboljšanje termičke stabilnosti pri radu na višim temperaturama dodaju se aditivi za povećavanje stabilnosti prema oksidaciji.

Za proizvodnju ulja za prijenos topline upotrebljavaju se dobro rafinirana bazna ulja uskih granica destilacije, s početkom isparivanja na temperaturi višoj od 380 °C. Poželjno je da imaju što nižu viskoznost, kako bi se pri puštanju sustava u pogon što prije postigla takva viskoznost s kojom bi se ostvarilo turbulentno strujanje (5 mm²/s) koje je potrebno za povoljan prijenos topline i za sprečavanje pregrijavanja.

Procesna ulja mineralna su ulja bez aditiva koja se upotrebljavaju u procesnoj industriji, npr. za otapanje, odvajanje, bubrenje, vezanje prašine, apsorpciju nekih plinova. Za primjenu u pojedine svrhe važna je njihova kemijska struktura. Proizvode se od baznih ulja. Svrstavaju se prema načinu proizvodnje i sastavu, a najčešće prema boji, u tamna, svijetla i tzv. bijela.

Tamna procesna ulja sadrže mnogo aromatskih spojeva. Dobivaju se kao ekstrahirane tvari u proizvodnji baznih ulja. Služe kao otapala, sredstva za bubrenje gume, plastifikatori u proizvodnji crnih gumenih artikala (npr. automobilske pneumatika) kao i komponente tiskarskih boja.

Svijetla procesna ulja destilatni su ili rafinatni proizvodi rafinacije mineralnih ulja. Upotrebljavaju se kad se od procesnih ulja traži svijetla boja.

Bijela ulja dobivaju se veoma dubokom rafinacijom uljnih destilata kojom se uklanjaju aromatski i nezasićeni spojevi. Razlikuju se tehnička i medicinska bijela ulja. *Tehnička bijela ulja* upotrebljavaju se kao bazna ulja u proizvodnji insekticida, kao osnova u proizvodnji ulja za tekstilne strojeve i kao klizna sredstva u preradbi plastičnih masa ekstrudiranjem i tlačnim lijevanjem. *Medicinska bijela ulja* moraju odgovarati farmakopejskim propisima. U njima praktički nema aromatskih i drugih nezasićenih spojeva. Upotrebljavaju se za proizvodnju kozmetičkih preparata, prehrambenih proizvoda i lijekova.

Tekućine za obradbu metala služe za ograničavanje trenja i za hlađenje, da bi se smanjilo trošenje alata i energije, i da bi se postigla željena kvaliteta obrađenih površina pri obradbi. One se mogu svrstati u tekućine koje se miješaju s vodom (tzv. emulzijska i vodotopljiva ulja) i tekućine koje se ne miješaju s vodom (tzv. čista ulja). Prva je glavna funkcija hlađenje, a drugima podmazivanje.

Tekućine za obradbu metala pretežno se proizvode na osnovi baznih ulja, masnih ulja i estera. Za dobivanje emulzijskih i vodotopljivih ulja baznim se uljima dodaju anionaktivni i neionogeni emulgatori (v. *Detergenti*, TE 3, str. 249). Osim toga, osnovnim se komponentama dodaju i aditivi za povećanje čvrstoće filmova maziva i za formiranje adsorpcijskih i kemosorpcijskih filmova sa sposobnošću podmazivanja. Za povećanje čvrstoće filmova upotrebljavaju se EP-aditivi, a za formiranje filmova masne kiseline i spojevi sumpora, klorida i fosfora. Kemosorpcijski filmovi koji pri obradbi metala nastaju reakcijama s takvim aditivima i preuzimaju funkciju maziva jesu sapuni, sulfidi, kloridi i fosfidi tih metala.

Filmovi su metalnih sapuna relativno male čvrstoće, pa su upotrebljivi samo za relativno lake obradbe. Čvršći su sulfidni, kloridni i fosfidni filmovi, pa omogućuju obradbu metala u težim uvjetima. Kloridni mazivi filmovi formiraju se na temperaturi od ~180 °C, a djelotvorni su do ~300 °C, a sulfidni su aktivni na temperaturama od 600–1000 °C. Zbog toga tekućine za obradbu metala pod velikim teškim i najtežim uvjetima sadrže sulfidirajuće aditive. Ipak, oni nisu prikladni za preradbu obojenih metala jer nastaje bakar-sulfid, koji štetno

djeluje na mehanička svojstva. Fosfidni su aditivi organski spojevi. Skoro uvijek sadrže i sumpor. Aktivni su na temperaturama između 200 i 600 °C.

Rezultati laboratorijskih ispitivanja djelotvornosti tekućina za obradbu metala nisu u skladu s rezultatima u praksi. Zbog toga se ispituju tokom obradbe, osobito bušenjem i urezivanjem navoja. Djelotvornost se tih tekućina tada utvrđuje brojem izbušenih rupa ili brojem izrađenih navoja do zatupljenja svrdla. Uspoređivanjem sila, ali i ocjenjivanjem kvalitete izradaka, ispituju se i tekućine za duboko izvlačenje.

Čista ulja upotrebljavaju se za rezanje navoja, provlačenje, obradbu zupčanika, obradbu na automatskim tokarskim strojevima. Proizvode se pretežno od naftenskih baznih ulja s EP-aditivima na osnovi sumpora, sulfida, klorida i fosfida, te još i masnih ulja, estera i kiseline, da bi se postigla potrebna mazivost, smanjila površinska napetost i poboljšalo kvašenje površina.

Emulzijska i vodotopljiva ulja za obradbu metala upotrebljavaju se za bušenje, tokarenje, glodanje, brušenje. Proizvode se na osnovi baznih ulja. Uz emulgatore i stabilizatore emulzija ona sadrže i aditive za suzbijanje korozije, masna ulja, baktericide i fungicide te često EP-aditive na osnovi sumpora, sulfida, klorida i fosfida, osobito ako se upotrebljavaju za brušenje i tešku obradbu kad se razvija više topline.

Emulzijska i vodotopljiva ulja za obradbu metala i neka sintetska vodotopljiva sredstva odlikuju se velikom stabilnošću, otpornošću prema mikroorganizmima i antikorozijskom djelovanju. Ona mogu podnositi velike tlakove. Ipak, upotreba je sintetskih tekućina za obradbu metala ograničena, jer njihovim kontaktom s mineralnim uljima nastaju ljepljivi talozi.

Emulzijska i vodotopljiva ulja za obradbu metala prilagođuju se njihovoj užoj namjeni. Tako ta ulja za izvlačenje žice, koja moraju biti djelotvorna u uvjetima graničnog podmazivanja i visokih tlakova, sadrže polarne i EP-aditive, masne kiseline i metalne sapune. Njima se dodaju i praškasti aditivi, kao što su grafit i aluminij-stearat. Za preradbu aluminija, čelika i obojenih metala valjanjem upotrebljavaju se emulzijska i vodotopljiva ulja koja održavaju koeficijente trenja unutar podnošljivih granica. Koeficijent trenja, naime, ne smije biti prenizak, da se ne bi pojavilo klizanje, što bi smanjilo kvalitetu površine proizvoda i smanjilo redukciju presjeka, a ni previsok, da trošak energije ne bude prevelik.

Za vruće valjanje aluminija upotrebljavaju se emulzije ulja koje sadrže EP-aditive na osnovi derivata masnih kiseline i fosfatnih estera, a za hladno valjanje visokorafinirana bazna ulja male viskoznosti (2–6 mm²/s) uskih granica destilacije (najviše unutar 50 °C) i polarni aditivi, npr. dodekanol i *n*-butil-palmitat. Tekućine za hladno valjanje željeza i obojenih metala proizvode se od baznih ulja niske viskoznosti, masnih ulja i EP-aditiva.

Unatoč tome što je kvaliteta proizvoda valjanja uz podmazivanje emulzijskim tekućinama lošija, ta se maziva sve više upotrebljavaju, jer se tako smanjuje opasnost od paljenja maziva. Emulzijske se tekućine moraju recirkulirati uz čišćenje (filtrirati na aktivnoj zemlji da bi se odvojile mehaničke primjese i proizvodi oksidacije), a njihova se kvaliteta mora kontrolirati (određivanjem broja neutralizacije, broja osapunjavanja, oksidnog i sulfatnog pepela).

Ulja za kaljenje jesu mineralna ulja za blago kaljenje i otpuštanje (v. *Čelik*, TE 3, str. 97–100). Proizvode se od baznih ulja, aditiva protiv oksidacije i polimera za modificiranje koeficijena prijelaza topline pri ključanju. Da bi postala lakše isperiva, dodaju se emulgatori. Takva se ulja upotrebljavaju osobito za kaljenje kad je moguće prilagoditi brzinu hlađenja izradaka promjenom omjera ulja i vode u emulziji u kojoj se kali. Tada se dodaju i sredstva za zaštitu od oksidacije i od djelovanja mikroorganizama.

Upotreba mazivih masti

Mazive se masti upotrebljavaju za podmazivanje kad se traži da mazivo održava svoj položaj na mjestu podmazivanja, osobito tamo gdje su mogućnosti domazivanja ograničene ili gdje

to nije ekonomski opravdano. U prvom redu mazivim mastima podmazuju se valjni ležaji. Glavne su karakteristike podmazivanja mazivim mastima što one mogu imati i funkciju brtvila, ali ne mogu hladiti i ispirati dijelove koje podmazuju. Ostalo se njihovo djelovanje podudara s djelovanjem mazivih ulja.

Ulja od kojih se proizvode mazive masti uglavnom su bazna ulja različite viskoznosti. Samo se za proizvodnju masti koje se upotrebljavaju na vrlo niskim i na vrlo visokim temperaturama ($-30 \dots -50^\circ\text{C}$, odnosno 150°C i više) upotrebljavaju sintetska ulja.

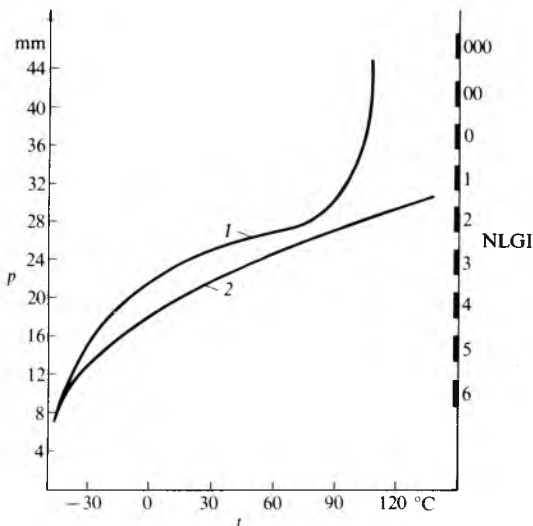
Maziva se ulja svrstavaju prema konzistenciji, odnosno vrijednosti penetracije. Vrijednostima penetracije pridružuju se brojevi gradacije prema NLGI. Takva je klasifikacija u nas propisana standardom JUS B.H0.512 (tabl. 12). Za klasifikaciju mazivih masti prema sastavu mjerodavna su ugušćivala, o kojima ovise njihova osnovna svojstva (tabl. 13). Na tome se ujedno zasniva i njihovo nazivlje.

Tablica 12
MAZIVE MASTI PREMA
JUS B.H0.512

Gradacija NLGI	Penetracija po JUS B.H8.055 (0,1 mm)
000	445...475
00	400...430
0	355...385
1	310...340
2	265...295
3	220...250
4	175...205
5	130...160
6	85...115

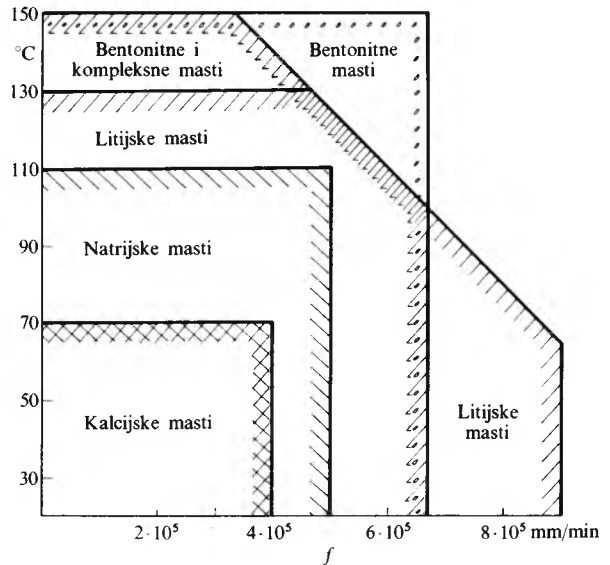
Tablica 13
GLAVNI TIPOVI I GLAVNA SVOJSTVA MAZIVIH MASTI

Tip	Točka kapanja $^\circ\text{C}$	Radna temperatura $^\circ\text{C}$	Otpornost prema vodi	Mehanička stabilnost	Upotreba (svojstva)
Aluminijska	95	~ 60	dobra	slaba	za klizne ležaje
Kalcijska	95	~ 65	dobra	srednja	jeftina
Natrijska	145	~ 100	slaba	dobra	
Litijska	190	~ 120	dobra	dobra	višenam- jenska
Litijska kompleksna	> 220	~ 150	dobra	dobra	
Bentonitna	> 220	~ 150	srednja	srednja	sporohodni ležaji, visoke temperature



Sl. 18. Ovisnost konzistencije kalcijske (1) i litijske (2) mazive masti o temperaturi. p penetracija, NLGI gradacija prividne viskoznosti

Upotrebljivost mazivih masti u prvom redu ovisi o promjeni njihove konzistencije s temperaturom. Tako npr. konzistencija kalcijskih mazivih masti naglo opada na temperaturama višim od 70°C , dok je konzistencija litijskih masti manje ovisna o temperaturi (sl. 18). Osim o temperaturi, upotrebljivost mazivih masti ovisi i o brzini klizanja tamnih površina (sl. 19). Kao mjera brzine klizanja uzima se umnožak srednjeg promjera dijela koji rotira (mm) i njegove brzine vrtnje (min^{-1}).



Sl. 19. Područja upotrebljivosti mazivih masti. t temperatura, f faktor brzine (umnožak srednjeg promjera i brzine vrtnje)

Manipulacija mazivima

Razlikuju se manipulacije mazivima prije i poslije njihove upotrebe. Manipulacije mazivima prije upotrebe obuhvaćaju transport i skladištenje, a nakon upotrebe njihovo odlaganje i regeneraciju.

Transport i skladištenje maziva diktirani su zahtjevom da se njihova kvaliteta održi nepromijenjenom te zahtjevima zaštite okoliša.

Velike se količine mazivih ulja skladište u razervoarima od čeličnog lima, uz koje moraju biti bazeni sposobni za prihvrat čitavog sadržaja rezervoara i za sprečavanje prodora ulja u okoliš.

Za transport velikih količina mazivih ulja unutar skladišta i na mjestima upotrebe služe cijevne instalacije sa zupčanim ili vijčanim pumpama te, ako treba transportirati viskozija ulja, još i uređajima za zagrijavanje na 60°C , ponekad i na 100°C , što olakšava pumpanje.

Na veće udaljenosti veće se količine mazivih ulja transportiraju željezničkim i automobilskim cisternama i tankerima. Manje količine mazivih ulja i mazive masti transportiraju se u bačvama (200 L) ili u posudama različitog obujma.

Bačve s mazivima ne smiju biti izložene mogućnosti prodora vode u unutrašnjost. To može biti posljedica tzv. disanja zbog temperaturnih promjena, pa se na otvorenom one ne smiju slagati uspravljeno, već položeno. Dakako, uvijek su poželjna natkrivena skladišta.

Mineralna maziva sama nisu toksična, ali mogu nadraživati kožu. Međutim, neki aditivi i sintetska maziva mogu biti, već prema svome kemijskom sastavu, više ili manje štetna za zdravlje. Ako se razliju, mogu štetno djelovati na zemljište i podzemne vode. Kad dospiju do vode, dijelom se zadržavaju na njoj kao lakši površinski sloj, a manjim se dijelom otapaju. U prisutnosti kisika mikroorganizmi razgrađuju maziva, ali taj je proces vrlo spor.

Odlaganje i regeneracija upotrijebljenih maziva. Danas je u mnogim zemljama, a i u nas, zabranjeno bilo kakvo rasipanje iskorištenih maziva u okoliš i propisano je njihovo skupljanje. Dakako, kao i za sve ostale otpatke, poželjna je recirkulacija

uz regeneraciju. Ne računajući količine u postrojenjima velikih potrošača, danas se u razvijenim zemljama skupi ~50%, a regenerira ~20% od ukupno iskorištenih maziva. Najčešće regeneracija maziva obuhvaća uklanjanje vode i mehaničkih primjesa, lakohlapljivih ugljikovodika, proizvoda oksidacije i aditiva, te frakcioniranje i dekoloriranje.

Tako npr. glavnina vode i mehaničkih primjesa iskorištenih motornih ulja čini 2...10% ukupne količine. Uklanjanje se sedimentacijom. Lakohlapljivi ugljikovodici, koji u iskorištenim motornim uljima potječu od goriva i zajedno s ostacima vode čine 1...5% od ukupne količine ulja, uklanjaju se atmosferskom destilacijom na temperaturi do 250 °C. Za uklanjanje proizvoda oksidacije i aditiva ulja se obrađuju kiselom rafinacijom ili ekstrakcijom propanom. U novije vrijeme uvodi se regeneracija tankoslojnom destilacijom da bi se uklonili proizvodi oksidacije i preostali aditivi.

Frakcioniranje je dobivenog regenerata potrebno jer mu je sastav previše složen za izravnu recirkulaciju. Provodi se u vakuumu. Njime se dobivaju jedna ili dvije frakcije niže viskoznosti i ostatak. Dekoloriranje je potrebno za dobivanje svijetlih i stabilnih ulja, a obavlja se tretmanom aktivnom zemljom. To je povezano s dispozicijom ostataka (adsorbata), pa se umjesto toga danas predlaže rafinacija hidrogenacijom. Glavna je prepreka primjeni tog postupka što je skup i što u njegovoj primjeni ima teškoća, pa se još ne upotrebljava u širim razmjerima.

Iscrpak je regeneracije iskorištenih maziva 70...85%. Ako je regeneracija brižljivo provedena, njeni proizvodi kvalitetom ne zaostaju za svježim baznim uljima i iz njih se mogu proizvoditi kvalitetna motorna, zupčanička, hidraulička i neka druga maziva ulja.

Potrošnja maziva

Ukupna potrošnja maziva u svijetu u 1980. godini iznosila je ~34·10⁶ t. Od toga otpada na Sjevernu Ameriku (SAD i Kanadu) ~29%, na Zapadnu Evropu ~17%, na socijalističke zemlje (Istočna Evropa, SSSR i Kina) i ostali svijet po 27%.

Od ukupne potrošnje maziva otpada na motorna ulja ~55%, na industrijska ulja ~27%, na procesna ulja ~9%, na ulja za zupčanike ~4%, a na mazive masti ~5%.

Tablica 14
PROIZVODNJA MAZIVA U SFRJ
(u tonama)

Vrsta maziva	1967.	1970.	1975.	1979.	1983.
Motorna ulja	44 762	58 753	86 119	119 265	122 040
Industrijska ulja i masti	42 067	48 186	68 255	103 916	115 889
Ukupno mazivih ulja i masti	86 829	106 939	154 454	223 181	237 929

U tabl. 14 vide se podaci o proizvodnji maziva u Jugoslaviji. Udio je rafinerija u proizvodnji maziva iznosio u 1983. godini: INA Rijeka 23,1%, INA Zagreb 20,5%, Energoinvest Modriča 19,4%, Naftagas Beograd 17,4%, FAM Kruševac 14,0%, Petrol Maribor 3,1% i Naftagas Novi Sad 2,5%.

LIT.: N. Plavišić, S. Šneler, Priručnik za podmazivanje. Koprivnička tiskara, Koprivnica 1968. — J. O'Connor, J. Boyd, Standard Handbook of Lubrication Engineering. McGraw-Hill, New York 1968. — C. J. Bonner, Modern Lubricating Greases. Scientific Publishing Ltd., Brosseley (G.B.) 1976. — J. G. Wills, Lubrication Fundamentals. Marcel Dekker Inc., New York 1980. — E. R. Booser, CRC Handbook of Lubrication, Vol I, Vol. II. CRC Press Inc., Boca Raton (Fla.) 1984. — D. Klammann, Lubricants and Related Products. Verlag Chemie, Weinheim 1984.

I. Legiša

PODMORNICA, plovilo koje može ploviti na površini i ispod površine vode, tj. koje je sposobno da samostalno zaroni, roni, po potrebi da sjedne na dno mora, izroni, te da ponavlja te radnje. Dok roni, podmornica se može kretati u

svim smjerovima, tj. istodobno ima svih šest sloboda gibanja. Roni zahvaljujući ravnoteži statičkih i dinamičkih sila što na nju djeluju.

Prema namjeni podmornica služi za vojne ili za ostale svrhe. Način na koji obavlja zadatke određuje da li je podmornica prema svojim svojstvima *prava podmornica* ili *ronilica*. Prava podmornica plovi i obavlja zadatke pretežno u zaronjenom stanju, dok ronilica provodi više vremena u površinskoj plovidbi (ili na brodu koji je prevozi do mjesta rada), a manje u ronjenju. Podmornice kojima pogon nije pomoću nuklearnog postrojenja zovu se *konvencionalne podmornice*.

I podmornice i ronilice imaju posadu, a zajednički se nazivaju *podvodnim plovilima* (sl. 1).

Prvi projekt podmornice napravio je 1578. godine engleski oficir W. Bourne, a prvu podmornicu sagradio je 1605. godine P. Magnus Pegelius. Ni o projektoranji, ni o sagrađenoj podmornici nema podataka, ali su vjerojatno obje bile od drveta obloženo masnom kožom. Nizozemski liječnik Cornelius van Drebbel u službi engleskog kralja Jamesa I sagradio je 1620. godine drvenu podmornicu koja je ronila do dubine od 3...5 m, a kretala se na vesla. Kasnije je sagradio još dvije podmornice za rušenje podvodnog dijela lukobrana eksplozivom. Nakon toga su sagrađili podmornice u Francuskoj De Son (1653), a u Engleskoj Symons (1747) i John Day (1773) koji se pri pokusima utopio i tako bio prva žrtva u podmorničarstvu.

Američki znanstvenik, liječnik D. Bushnell izgradio je 1776. godine podmornicu *Turtle* da bi minama napao britanske brodove. To je bila prva podmornica s metalnim trupom (limovi od mjedi), a imala je oblik jajeta (sl. 2). Za pogon su služili ručno pokretani vodoravni i vertikalni brodski vijak. Imala je smjerno kormilo, balastne tankove, dvije pumpe, kompas, dubinomjer, cijevi za ventilaciju i prozorčice za promatranje. Zbog toga se Bushnell smatra ocem podmorničarstva.

Za Direktorij Francuske sagradio je 1798. godine Amerikanac R. Fulton podmornicu *Nautilus* (sl. 3). Ta je podmornica bila od metala, imala je ručno pokretani vijak za podvodnu vožnju i sklopivo jedro za površinsku vožnju, dubinsko kormilo, minsko naoružanje i tri člana posade. Usprkos uspjelima pokusima podmornica nije prihvaćena ni u Francuskoj ni u Engleskoj zbog tadašnjih nazora o ratovanju. Fulton je u SAD (1810) dobio suglasnost da gradi podmornicu *Mute* s pogonom na parni stroj, ali je njegova smrt prekinula pokuse.

Bavarski artiljerijski podoficir V. Bauer sagradio je 1851. godine čeličnu podmornicu *Brandtaucher*, pokretanu ručno, koja je imala utege za podešavanje trima (uzdužnog nagiba podmornice prema horizontali), a mogla je roniti do 15 m dubine. Drugu podmornicu vrlo slične konstrukcije sagradio je 1855. godine u Petrogradu. Ta je podmornica nosila na pramcu minu.

Za vrijeme američkoga građanskog rata (1861—1865) južne su države imale dvije podmornice, od kojih je poznatija podmornica *Hunley*, sagrađena prema projektu kapetana McClintocka i H. L. Hunleya. Pokretala se ručno i postizala brzinu od 4 čvora, a imala je 8 članova posade. Na pramčanoj motki nosila je minu koja se zabadala u drvenu oplatu broda, pa kad se podmornica udaljila, mina se aktivirala žicom. Podmornica *Hunley* potopila je 1864. godine korvetu Sjevernih država *Housatonic*, i pri tom stradala. To je prvi stvarni i sve do prvoga svjetskog rata jedini uspjeh u podmorničkom ratovanju.

1863. godine dovršena je u Francuskoj podmornica *Plongeur* istisnine 420/450 t (prva brojka znači istisninu u nadvodnoj, a druga u podvodnoj vožnji) prema projektu Ch. Le Bruns i S. Bourgeois (sl. 4). Nosila je minu na pramčanoj motki, za podvodnu vožnju služio je motor na komprimirani zrak i na njoj je prvi put primijenjen sistem za spasavanje.

Tokom posljednja tri desetljeća XIX st. nastali su brojni novi patenti i konstrukcije podmornica. U tom su razdoblju izumljeni torpedi, generator istosmjerne struje, motori s unutrašnjim izgaranjem i periskop, što je uglavnom riješilo probleme pogona podmornice, njene podvodne plovidbe i njena naoružanja, pa su se postepeno počeli primjenjivati odvojeni pogon za nadvodnu i podvodnu vožnju, periskop, pramčana i krmena dubinska kormila, komprimirani zrak za pirenje (pražnjenje) tankova ronjenja, torpedne cijevi različite izvedbe i rasporeda, konstrukcije sa čvrstim i lakim trupom podmornice, itd. U to su se vrijeme posebno isticala konstrukcije podmornica Engleza G. W. Garretta, Amerikanca J. P. Hollanda i S. Lakea, Francuza G. Zédéa i M. Laubeufa i Švedanina T. Nordenfelta.

Na prijelazu u XX st. podmornica je bila već dovoljno razvijena da se za nju počnu ozbiljno zanimati i ratne mornarice pojedinih zemalja. Mornarica SAD prva je preuzela u svoj flotni sastav 1900. godine podmornicu *Holland*, nazvanu prema njenom konstruktoru J. P. Hollandu (sl. 5). Podmornica *Holland* imala je pogon na benzinski motor i elektromotor napajan iz akumulatorske baterije, pod vodom je razvijala brzinu od 5 čvorova, a bila je naoružana s jednom torpednom cijevi i dvije cijevi za izbacivanje eksploziva. Taj su tip podmornice naručile 1902. godine i ratne mornarice Velike Britanije i Japana. Iste je godine u Rusiji sagrađena prema projektu Bubnova i Beklemiševa podmornica *Delfin* od 175 t istisnine. Njemačka ratna mornarica dobila je 1906. prvu podmornicu *U1* istisnine 238/283 t i podvodne brzine 9...10 čvorova. Vojne sposobnosti podmornice mnogo su se povećale kad su se poslije 1910. godine za pogon počeli primjenjivati Diesellovi motori.

Pred prvi svjetski rat većina ratnih mornarica zaraćenih strana raspolagale su i podmornicama. Već početkom prvoga svjetskog rata njemačka podmornica *U21* potopila je 5. IX 1914. britansku krstaricu *Pathfinder*, što je bio prvi uspješan torpedni napad u povijesti podmorničarstva.

Poslije prvoga svjetskog rata Njemačkoj je zabranjeno da gradi podmornice, ali su ih gradili pobjednici. Tako je npr. u Francuskoj (1929) sagrađena podmornica *Surcouf* istisnine čak od 2880/4300 t, naoružana sa dva topa od 203 mm i podvodne brzine od 10 čvorova. Londonskim ugovorom od 1936. godine potpisnici su se obvezali da neće graditi podmornice veće standardne